

# **ESR und spinabhängige Rekombination in mikrokristallinem Silizium**

**DISSERTATION**

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt

von  
**Peter Kanschä**

aus Geseke

Marburg/Lahn 2000

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am: 13.09.2000

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Fuhs  
Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Thomas

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2000

*Für meine Eltern*



# Inhaltsverzeichnis

## ZUSAMMENFASSUNG

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>PROBEN UND MESSAUFBAU.....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>GRUNDLAGEN DER ELEKTRONENSPINRESONANZ.....</b>	<b>13</b>
3.1	DAS RESONANZFELD .....	13
3.2	DIE STATISCHE SUSZEPTIBILITÄT .....	15
3.3	RELAXATIONSPROZESSE IN ESR .....	16
3.4	DETEKTION PARAMAGNETISCHER RESONANZÜBERGÄNGE .....	18
3.4.1	<i>Cw-ESR</i> .....	19
3.4.2	<i>Elektronenspin-echo-Detektion</i> .....	20
3.4.3	<i>EDMR</i> .....	22
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE .....</b>	<b>29</b>
4.1	ESR-MESSUNGEN .....	29
4.1.1	<i>Die db1- und db2-Resonanz</i> .....	32
4.1.2	<i>Die CE-Resonanz</i> .....	35
4.1.3	<i>Hyperfeinsignale</i> .....	44
4.1.4	<i>Die CH-Struktur</i> .....	47
4.2	TRANSPORT- UND REKOMBINATIONSMECHANISMEN .....	48
4.2.1	<i>EDMR-Dunkelspektren und Leitfähigkeitsmessungen</i> .....	48
4.2.2	<i>LESR und Photoleitfähigkeit bei <math>T = 30\text{ K}</math></i> .....	55
4.2.3	<i>Spinabhängige Rekombination</i> .....	57
<b>5</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>67</b>
5.1	DIE NATUR DER PARAMAGNETISCHEN ZENTREN IN $\mu\text{C-Si:H}$ .....	67
5.1.1	<i>Die Resonanzen db1 und db2</i> .....	68
5.1.2	<i>Die CE-Resonanz</i> .....	71
5.1.3	<i>Die CH-Resonanz</i> .....	78
5.1.4	<i>Ein Zustandsdichtemodell für paramagnetische Zustände in <math>\mu\text{C-Si:H}</math></i> .....	79
5.2	TRANSPORT UND REKOMBINATION IN $\mu\text{C-Si:H}$ .....	80
5.2.1	<i>Dunkeltransport bei <math>T &lt; 50\text{ K}</math>: <math>\sigma(F)</math> und EDMR-Signale</i> .....	80

5.2.2	<i>Rekombinationskinetik bei <math>T &lt; 50\text{ K}</math></i> .....	85
5.2.3	<i>Spinabhängige Rekombination</i> .....	89
5.2.4	<i>Schlussbetrachtungen</i> .....	104

<b>ANHANG</b> .....	<b>106</b>
---------------------	------------

ANPASSUNG DER CE-RESONANZ .....	106
---------------------------------	-----

<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>107</b>
-----------------------------------	------------

## **DANKSAGUNG**

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht paramagnetische Zentren in undotiertem und dotiertem mikrokristallinem Silizium ( $\mu\text{c-Si:H}$ ). Mit Hilfe von Elektronenspinresonanz-Messungen (ESR, cw und gepulst) wird der Frage nach ihrer mikroskopischen Zuordnung und Zustandsdichteverteilung nachgegangen. Lichtinduzierte ESR- (LESR), elektrisch detektierte magnetische Resonanz (EDMR) und optisch detektierte magnetische Resonanz (ODMR) werden zur Untersuchung von Transport- und Rekombinationsprozessen eingesetzt. In ESR werden zwei Defekte unterschiedlicher energetischer Verteilung gefunden und dangling bond Zuständen zugeordnet. Beide werden durch EDMR-Messungen als relevante Rekombinationszentren identifiziert. In n-leitenden Proben wird zusätzlich ein Signal bei  $g \approx 1.998$  detektiert (CE). Dieses wird für kleine Dotierungen Leitungsbandausläuferzuständen an Kristallitgrenzen zugeordnet, deren Konzentration zu  $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden kann. Erst für Phosphordotierungen  $n_p > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  tragen neutrale P-Donatorzustände zum CE-Signal bei. Der Metall-Isolator-Übergang wird in  $\mu\text{c-Si:H}$  bei  $n_p = 3 - 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  gefunden. Die Ergebnisse werden in Bezug auf die Verteilung der paramagnetischen Zustände innerhalb der inhomogenen Struktur von  $\mu\text{c-Si:H}$  diskutiert und es wird eine gemittelte energetische Zustandsdichteverteilung vorgeschlagen.

Die lichtinduzierte CE-Spindichte  $\Delta N_{CE}$  folgt für  $T < 50 \text{ K}$  der Generationsrate nach einem Potenzgesetz  $\Delta N_{CE} \propto G^{0.16}$ , während die Photoleitfähigkeit  $\sigma_{ph}$  nahezu linear ansteigt. Es wird gezeigt, dass die Rekombinationskinetik in einem distant-pair Rekombinationsmodell als Tunnelrekombination zwischen lokalisierten Zuständen verstanden werden kann. In EDMR und ODMR wird ein strahlungsloser Rekombinationsübergang zwischen CE-Zuständen und neutralen dangling bonds identifiziert. Die Photoleitung kann auf Hoppingtransport in Bandausläuferzuständen zurückgeführt werden. Oberhalb von  $T = 50 \text{ K}$  steigt die Photoleitung stark an und der CE-Zustand wird in ESR und EDMR nicht mehr detektiert. Der Vergleich mit amorphem Silizium zeigt, dass das Verhalten der Photoleitung durch eine Verschiebung des Transportkanals in Richtung Leitungsband erklärbar ist. Die Deutung der EDMR-Ergebnisse erfolgt im Rahmen eines erweiterten EDMR-Modells auf Basis eines Ratengleichungssystems. Die Analyse von Linienform und Sättigungsverhalten legt nahe, dass der direkte Einfang von Elektronen in dangling bond Zustände zum EDMR-Signal beiträgt und das Signal bei  $T = 300 \text{ K}$  bestimmt.





# Kapitel 1: Einleitung

Bauelemente auf Basis dünner Halbleiterschichten besitzen unbestritten ein großes technologisches Potential. Inzwischen sind Produkte wie TFT<sup>1</sup>-Flachbildschirme oder Dünnschicht-Solarzellen im Einzelhandel zu erwerben. Zu den aussichtsreichen Materialsystemen für derartige Anwendungen gehört hydrogenisiertes mikrokristallines Silizium ( $\mu\text{c-Si:H}$ ). 1968 berichteten Veprek und Marecek erstmals über die Abscheidung eines  $\mu\text{c-Si}$ -Films aus der Gasphase [1]. Etwa zehn Jahre später demonstrierten Usui und Kikuchi, dass  $\mu\text{c-Si:H}$  wie amorphes Silizium ( $\text{a-Si:H}$ ) in einem PECVD<sup>2</sup>-Prozess bei niedriger Temperatur ( $\approx 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) abgeschieden werden kann [2]. In den letzten Jahren stieg das Interesse an  $\mu\text{c-Si:H}$  nochmals an, nachdem gezeigt wurde, dass  $\mu\text{c-Si:H}$  als aktive Absorberschicht in einer mikrokristallinen (pin) Solarzelle eingesetzt werden kann [3]. Mittlerweile wurden Solarzellenwirkungsgrade  $> 10\%$  für eine  $\mu\text{c-Si:H}$  pin-Struktur berichtet [4].

Mikrokristallines Silizium wächst in Kolumnen (typischer Durchmesser  $< 200\text{ nm}$ ), die senkrecht zur Substratoberfläche verlaufen und aus kleinen, perfekt kristallinen Bereichen (Körner, typ.  $\varnothing < 10\text{ nm}$ ) bestehen. Es wird häufig als inhomogene Mischphase aus amorphen und kristallinen Anteilen charakterisiert [5-7]. Nach dem Stand der Technik abgeschiedenes  $\mu\text{c-Si:H}$  weist nahezu keine amorphen Volumenanteile auf, die Struktur kann besser als kristallin mit gestörten Bereichen charakterisiert werden [8]. Für solches Material wird in der Literatur auch der Begriff „polykristallin“ verwendet, während andere Gruppen aufgrund der Kristallitgröße die Bezeichnung „nanokristallin“ bevorzugen. In dieser Arbeit wird durchgängig die (historische) Bezeichnung  $\mu\text{c-Si:H}$  als Oberbegriff für Schichten verwendet, die bei Temperaturen unter  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter hoher Wasserstoffverdünnung des Reaktionsgases Silan aus der Gasphase abgeschieden wurden.

Eine Übersicht über die wesentlichen Eigenschaften von  $\mu\text{c-Si:H}$  kann den Übersichtsartikeln von Willeke [6] oder Tanaka [7] entnommen werden. Nur unzureichend verstanden ist der elektronische Transport in  $\mu\text{c-Si:H}$ . Zum einen werden Ähnlichkeiten zwischen  $\text{a-Si:H}$  und  $\mu\text{c-Si:H}$  gefunden [5, 7, 9], die darauf hindeuten, dass die strukturelle Unordnung des Materials von grundlegender Bedeutung ist. Andererseits gibt es Hinweise, dass Barrieren an Kristallit- und Kolumnengrenzen eine entscheidende Rolle spielen [5, 6, 10]. Beiden Bildern ist gemein, dass Transporteigenschaften durch lokalisierte Zustände in der Bandlücke beeinflusst werden [11, 12], wobei die Struktur des Materials nahe legt, dass solche Zustände inhomogen verteilt sind. Die mikroskopische Charakterisierung solcher Zustände – vorausgesetzt sie sind paramagnetisch – ist eine Domäne der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR). Obwohl ESR-Messungen an  $\mu\text{c-Si:H}$  schon in

---

<sup>1</sup> Thin Film Transistor

<sup>2</sup> Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

den achtziger Jahren publiziert wurden [13-15], ist eine systematische Untersuchung erst in den letzten Jahren durchgeführt worden, deren wesentliche Ergebnisse in einer Arbeit von Müller et al. zusammengefasst sind [16]. Abgesehen von einer Resonanz, die als das Signal neutraler, nicht abgesättigter Siliziumbindungen (dangling bonds) identifiziert wird, ist die Zuordnung der gefundenen Signale jedoch umstritten. Letzteres gilt insbesondere für das sogenannte CE-Signal, welches zunächst Leitungsbandelektronen [14, 17] und später auch flachen lokalisierten Zuständen zugeordnet wurde [18-21]. ESR-Untersuchungen, die im ersten Teil des Kapitels 4 dieser Arbeit vorgestellt werden, widmen sich der Frage der mikroskopischen Zuordnung der Signale in  $\mu\text{c-Si:H}$ , insbesondere der CE-Resonanz. Hierzu werden die Signale und ihre Linienparameter als Funktion der Probendotierung und lichtinduzierte Signalveränderungen untersucht. Mit Hilfe gepulster ESR-Spektroskopie können dabei auch sehr breite Signale charakterisiert werden, deren Detektion in konventioneller cw-ESR-Spektroskopie aufgrund von Untergrundsignalen unmöglich ist. Unter anderem wird gezeigt, dass das CE-Signal in schwach dotierten Proben auf lokalisierte Elektronen im Bandausläufer des Leitungsbandes zurückzuführen ist. Auf Grundlage der Ergebnisse wird eine Zustandsdichteverteilung für paramagnetische Zustände in  $\mu\text{c-Si:H}$  vorgeschlagen.

Im zweiten Schwerpunkt der Arbeit wird der Frage nach Transport- und Rekombinationsmechanismen in  $\mu\text{c-Si:H}$  nachgegangen. Eine Standardmethode zur Untersuchung dieser Fragestellung sind temperaturabhängige Messungen der (Photo-) Leitfähigkeit. Bislang konnte auf dieser Basis jedoch kein konsistentes Transport- und Rekombinationsmodell für  $\mu\text{c-Si:H}$  entwickelt werden. Um einen besseren Einblick in die mikroskopischen Mechanismen zu erhalten, werden in dieser Arbeit Leitfähigkeitsmessungen mit der Elektronenspinresonanz verknüpft. Zum einen geschieht dies, indem die Konzentration von Ladungsträgern (CE-Zentren) mittels ESR als Funktion der Generationsrate gemessen und mit der Photoleitfähigkeit verglichen wird. Zum anderen kann mit Hilfe von EDMR-Messungen<sup>3</sup> der Einfluss von Übergängen zwischen paramagnetischen Zentren auf Transport und Rekombination direkt studiert werden. Seit der ersten EDMR-Studie von Maxwell und Honig [22, 23] haben solche Messungen viel zum Verständnis mikroskopischer Transport- und Rekombinationsprozesse beigetragen. Vor allem in a-Si:H haben solche Untersuchungen zu den derzeit akzeptierten Modellvorstellungen geführt [24-28].

Zum theoretischen Verständnis der spinabhängigen Rekombination wurden in der Literatur verschiedene Modelle vorgeschlagen [29-38]. Der Schwerpunkt liegt in den meisten Fällen auf einer Beschreibung der gemessenen Signalamplituden, die jedoch in der Regel nicht geeignet sind zu entscheiden, ob der dominante Rekombinationsprozess detektiert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf Basis eines Ratengleichungssystems erstmals eine vollständige Analyse der Linienform und des Sättigungsverhaltens für den Grenzfall vernachlässigba-

---

<sup>3</sup> Elektrisch Detektierte Magnetische Resonanz

rer Spin-Spin-Kopplung der Rekombinationspartner vorgestellt. Hieraus können zusätzliche Informationen gewonnen werden, die helfen, verschiedene Prozesse voneinander zu trennen und die beantworten, ob der detektierte Prozess ratenbestimmend sein kann.

Die Anwendbarkeit der EDMR-Methode wurde für  $\mu\text{c-Si:H}$  vor Beginn dieser Arbeit in zwei Publikationen demonstriert [39, 40], wobei beim  $g$ -Wert von dangling-bond Zentren eine resonante Erniedrigung des Photostroms und in defektreichen Proben eine resonante Erhöhung des Dunkelstroms gefunden wurde. Diese Ergebnisse waren Motivation, die EDMR-Signale in  $\mu\text{c-Si:H}$  im Rahmen dieser Arbeit systematisch zu untersuchen. Analysiert wird die Abhängigkeit von Temperatur, Defektdichte und Mikrowellenleistung, mit dem Ziel, durch Vergleich mit dem Verhalten der Photoleitfähigkeit und der Rekombinationskinetik Aufschlüsse über die relevanten Transport- und Rekombinationsmechanismen in  $\mu\text{c-Si:H}$  zu erhalten. Es wird diskutiert, ob aus den Messergebnissen auf die Verteilung der paramagnetischen Zentren in  $\mu\text{c-Si:H}$  geschlossen werden kann.



## Kapitel 2: Proben und Messaufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten  $\mu\text{-Si:H}$  Proben wurden mit der PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), ECR-CVD (Elektron-Cyclotron-Resonance CVD) und Hot-Wire-CVD aus der Gasphase mit Silan als Reaktionsgas abgeschieden. In der PECVD erfolgen die Plasmaanregung und Zersetzung des Silans durch Einstrahlung eines hochfrequenten (RF, VHF) Wechselfeldes in einem Parallelplattenreaktor. Bei ECR-CVD wird ein Plasma durch Einstrahlen einer polarisierten Mikrowelle mit Hilfe der Elektron-Zyklotron-Resonanz in einem Magnetfeld gezündet. Das Plasma ist hierbei im Gegensatz zu den in PECVD hergestellten Proben räumlich von der Probe getrennt. Im Falle der Hot-Wire CVD geschieht die Anregung der Prozessgase durch Wechselwirkung mit einem elektrisch geheizten, dicht über der Probe verlaufenden „heißen Draht“ (hier:  $T \approx 1650\text{--}1900^\circ\text{C}$ ), der typischerweise aus Wolfram oder Tantal besteht. In allen Fällen erfolgt die Abscheidung mikrokristallinen Siliziums unter starker Wasserstoffverdünnung des Silans ( $[\text{H}_2] / [\text{SiH}_4] > 10$ ).

Dotierte Schichten wurden bei allen drei Verfahren durch die Zugaben von Phosphin ( $\text{PH}_3$ ) oder Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) zu den Prozessgasen hergestellt. Mikrokristalline Filme, die ohne Dotiergase abgeschieden wurden, sind in der Regel  $n$ -leitend. Dies wird mit einer Hintergrunddotierung erklärt, die auf eine Kontamination durch Sauerstoff [41] zurückgeführt wird.

Die Abscheidung erfolgte auf Corning-Glas (PECVD, Hot-Wire-CVD) oder Quarz-Substraten (ECR-CVD). Einige Proben (PU1-2, PP1-2, PB1-3) wurden großflächig auf Aluminiumfolie deponiert, die anschließend mit verdünnter Salzsäure aufgelöst wurde. Die hierdurch gewonnenen Siliziumflocken wurden durch Spülen mit hochreinem Wasser in einem Filtertiegel

Probe	Laborbez.	$T_s$ ( $^\circ\text{C}$ )	$X_c$ (%)	$\sigma_d$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$E_f - E_v$ (eV)
PU1	D79	220	92	$6 \cdot 10^{-4}$	0.8
PU2	PK1	220	85	$1.7 \cdot 10^{-3}$	0.82
PU3	P040796G	230		$2 \cdot 10^{-6}$	0.65
HU1	R2705271	200	73	$10^{-7}$	0.57
HU2	R2705221	200	64	$6 \cdot 10^{-8}$	0.56
HU3	R2705222	200	53	$10^{-7}$	0.57
HU4	R2805111	200		$2 \cdot 10^{-3}$	0.83
HU5	E126045	400	90	$5 \cdot 10^{-3}$	0.85
HU6	D1617	430		$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.64
EU1	NTI16	325	64	$10^{-3}$	0.82
EU2	NTI8	325	72	$8 \cdot 10^{-3}$	0.87
EU3	NTI15	325	76	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.76
EU4	NB4	325			

**Tabelle 2.1:** Depositionstemperatur und Probeneigenschaften nominell undotierter  $\mu\text{-Si:H}$ -Filme und Pulverproben. Details siehe Text.

Probe	Laborbez.	$T_s$ (°C)	$X_c$ (%)	Dotierung (ppm)	$\sigma_d$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$E_f-E_v$ (eV)	$n_{\text{hall}}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
PP1	PK2	220	$\approx 85$	10	$9.5 \cdot 10^{-2}$	0.92	$1.2 \cdot 10^{18}$	
PP2	PK3	220	$\approx 85$	30	$8.3 \cdot 10^{-1}$	0.98	$3 \cdot 10^{18}$	
PP3	D122	220	85	2	$7 \cdot 10^{-3}$	0.86	$6 \cdot 10^{16}$	0.8
PP4	D123	220	85	4	$6 \cdot 10^{-3}$	0.85		
HP1	EI21065b	400	90	1250	1	0.98		
EP1	GA9	325		500	$4.5 \cdot 10^{-1}$	0.96	$1.9 \cdot 10^{18}$	1.5
EP2	NTN1	325	64	1500	2.3		$7.9 \cdot 10^{18}$	1.8
EP3	Ga10	325		1000	3.7		$1.1 \cdot 10^{19}$	2.1
EP4	NTN2	325	77	1500	11.8		$2.3 \cdot 10^{19}$	3.2
EP5	Ga12	325		1500	5.8		$2.8 \cdot 10^{19}$	1.3
EP6	Ga11	325		1500	10.0		$3.9 \cdot 10^{19}$	1.6
EP7	NTN3	325	77	3000	26.9		$5.8 \cdot 10^{19}$	2.9
EP8	NTN4	325	70	6000	37.0		$1.1 \cdot 10^{20}$	2.1

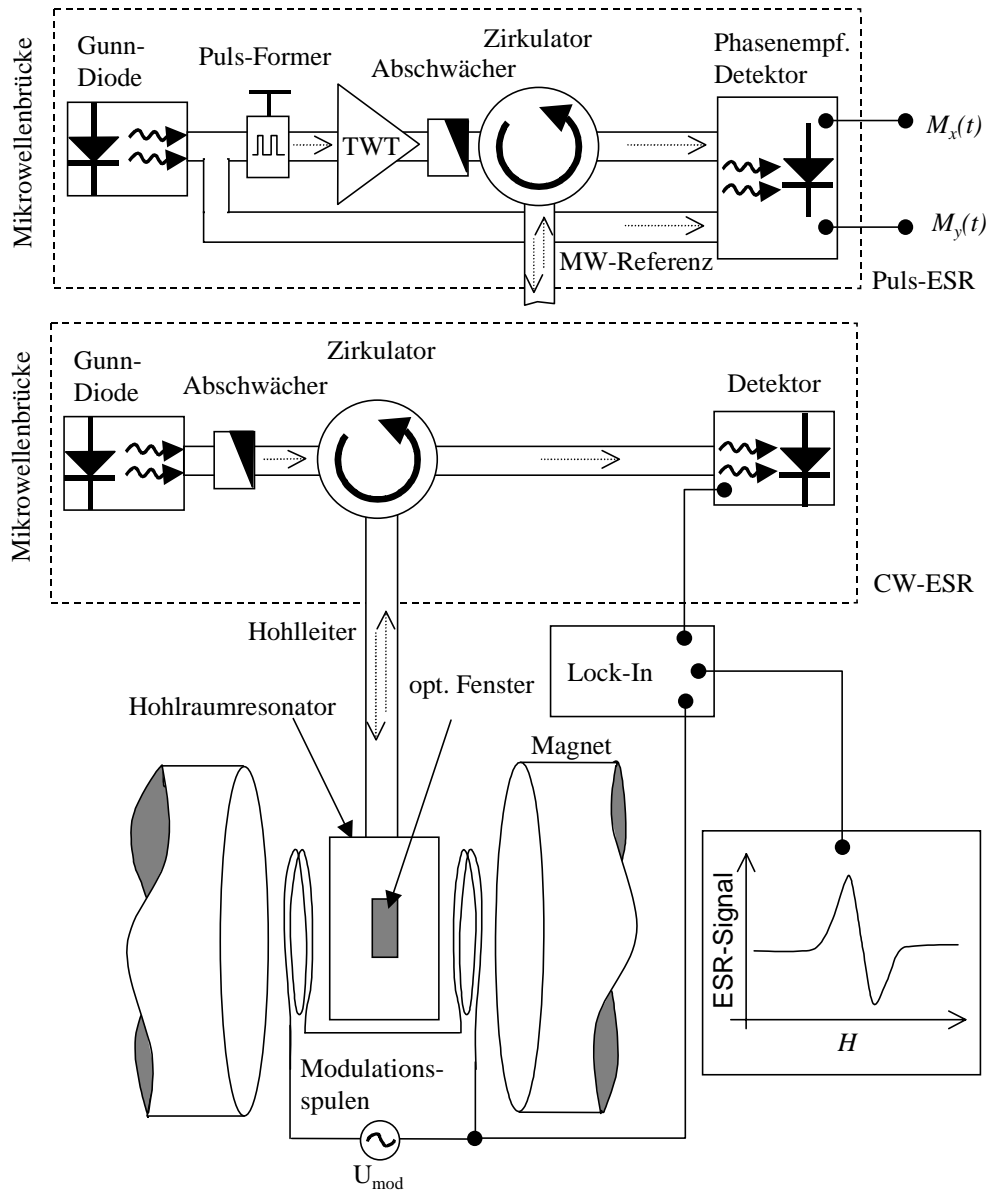
**Tabelle 2.2:** Depositionsbedingungen und Probeneigenschaften von phosphordotierten  $\mu\text{c-Si:H}$ -Filmen und Pulverproben. Details siehe Text.

gereinigt, getrocknet, gewogen und in ESR-Quarz-Probenröhrchen gefüllt. Diese Prozedur ergab zwischen 6 und 14 mg  $\mu\text{c-Si:H}$ -Filmflocken. Die „Pulverproben“ wurden durch Abschmelzen der Röhrchen unter Vakuum bei  $p \approx 10^{-3}$  mbar versiegelt.

Die Tabellen 2.1-2.3 geben eine Übersicht über die Depositionstemperatur und einige wichtige Probeneigenschaften. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Proben in der Arbeit abweichend von ihrer Laborbezeichnung benannt. Die Bezeichnung der Proben besteht aus zwei Buchstaben und einer laufenden Nummer. Der erste Buchstabe (P, E oder H) bezeichnet das Depositionsverfahren (PECVD, ECR-PECVD, Hot-Wire-CVD). Der zweite Buchstabe (U,P,B) kennzeichnet die (absichtliche) Dotierung (Undotiert, P-dotiert, B-dotiert). In den Tabellen 2.1-2.3 ist die Laborbezeichnung der Probe, die Substrattemperatur  $T_s$ , der aus Ramanmessungen abgeschätzte kristalline Volumenanteil der Filme  $X_c$ , die Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$ , eine Abschätzung der Lage des Fermi-niveaus  $E_f - E_v$  (300 K), die Dotiergasbeimischung in ppm und die Trägerkonzentration  $n_{\text{Hall}}$  bei  $T = 300$  K sowie die Hall-Beweglichkeit  $\mu$  (300 K) zusammengestellt. Die Lage des Fermi-niveaus bei  $T = 300$  K wird mit Hilfe der Gleichung  $|E_f - E_i| = kT \ln(\sigma_d / \sigma_i)$  abgeschätzt, wobei als Bandlücke die von kristallinem Silizium angenommen wird ( $E_i = E_g / 2 = 0.56$  eV). Für die intrinsische Leitfähigkeit  $\sigma_i$  wird ein Wert von  $\sigma_i = 6 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  eingesetzt [42]. Untersucht wurden Proben aus verschiedenen Laboren, die im folgenden zusammen mit Literaturstellen, denen detailliertere Informationen

Probe	Laborbez.	$T_s$ (°C)	$X_c$ (%)	Dotierung (ppm)	$\sigma_d$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$E_f - E_v$ (eV)	$n_{\text{hall}}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
PB1	PK4	220	$\approx 85$	4	$6 \cdot 10^{-8}$	0.56	$1.2 \cdot 10^{18}$	
PB2	PK5	220	$\approx 85$	20	$8 \cdot 10^{-4}$	0.33	$3 \cdot 10^{18}$	
PB3	PK6	220	$\approx 85$	60	$4 \cdot 10^{-2}$	0.22	$6 \cdot 10^{16}$	
PB4	D120	220	$\approx 85$	60	$5 \cdot 10^{-3}$	0.27		0.74
HB1	EI27065	400	90	1000	$10^{-3}$	0.31		

**Tabelle 2.3:** Depositionsbedingungen und Probeneigenschaften von bordotierten  $\mu\text{c-Si:H}$ -Filmen und Pulverproben. Details siehe Text.



**Abbildung 2.1:** Schematischer Aufbau der ESR-Apparatur. Details siehe Text.

über Probeneigenschaften und Depositionsbedingungen entnommen werden können, aufgelistet werden. Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg wurden die Proben PU1 [39, 43], PU2, PP1 – PP4 [42, 44] zur Verfügung gestellt. Die Probe PU3 wurde am Institut für Mikrotechnik der Universität Neuchatel deponiert [45]. Die mit ECR-CVD deponierten Proben wurden am Hahn-Meitner Institut hergestellt [46]. Das Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart hat die Proben HU1-4 [47], HU5, HP1 und HB1 [48] zur Verfügung gestellt, und die Hot-Wire-Probe HU6 [49] wurde am Debye-Institut der Universität Utrecht deponiert.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Elektronenspinresonanzmessungen wurden mit Hilfe einer kommerziellen Apparatur (*Bruker Elexsys 580*) gewonnen. Auf das Funktionsprinzip einer ESR-Apparatur [50] soll nur so weit eingegangen werden, wie es für das Verständnis der

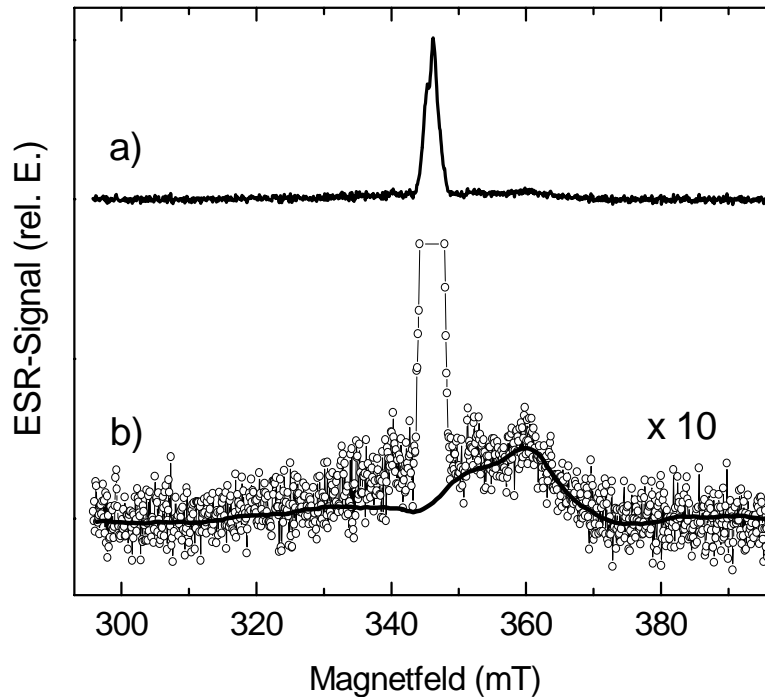
Messergebnisse notwendig ist. Für EDMR- und ODMR-Messungen wurde der Versuchsaufbau im Rahmen dieser Arbeit erweitert und die Modifikationen werden im folgenden kurz vorgestellt.

Der untere Teil der Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Aufbau, wie er für konventionelle cw-ESR Spektroskopie eingesetzt wird. Monochromatische Mikrowellenstrahlung (X-Band:  $f \approx 9.5$  GHz) wird über Hohlleiter und den Zirkulator zum Mikrowellenresonator (i.d.R. optischer TEM<sub>103</sub>-Resonator, Fa. Bruker) geleitet. Im Resonator bildet sich eine stehende Mikrowelle aus. Die Probe befindet sich in der Ebene des Maximums des magnetischen Wechselfeldes  $B_1$  der Mikrowelle. Diese Ebene ist gleichzeitig ein Knoten des elektrischen Wechselfeldes, was für EDMR-Messungen wichtig ist, da die Proben in diesem Fall mit elektrischen Kontakten versehen sind. Mit Hilfe eines Helium-Durchflusskryostaten (*Oxford 900*) kann die Probentemperatur im Temperaturbereich  $T = 4.2 - 300$  K eingestellt werden. Über eine Iris (nicht gezeigt) wird der Resonator außerhalb der Resonanz kritisch angekoppelt, so dass keine Mikrowellenstrahlung in den Hohlleiter zurückreflektiert wird. In cw-ESR ist die direkte Messgröße das am Resonator reflektierte Mikrowellenfeld, welches über den Zirkulator zur Detektionsdiode geleitet wird. Dieses Feld ist proportional zur Hochfrequenzsuszeptibilität  $\chi(\omega)$  der Probe (vgl. Kapitel 3.4.1). Die Detektion erfolgt in Lock-In-Technik unter Modulation des äußeren Magnetfeldes  $B_0$  mit  $B_{mod} \ll B_0$ .

Der obere Teil der Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Konfiguration der Mikrowellenbrücke im Pulsbetrieb. Mit Hilfe von Schaltdioden werden Mikrowellenpulse ( $\tau_{puls} > 4$  ns) auf eine Verstärkereinheit gegeben (Traveling Wave Tube, *Applied Systems Eng. 117X*), die eine maximale Ausgangsleistung von 1 kW besitzt. Vom TWT werden die Pulse über den Zirkulator in den Resonator geleitet (dielektrischer Resonator, *Bruker MD5*), der innerhalb eines Kryostaten (*Oxford CF935*) im Temperaturbereich  $T = 3.5 - 300$  K temperierbar ist. Die kurze Pulslänge bedingt eine Energieunschärfe, so dass die Anregung im Gegensatz zur cw-ESR breitbandig erfolgt. Die Messung erfolgt nach der Pulsanregung, also in Abwesenheit eines  $B_1$ -Feldes. Durch den Puls angeregte Oszillationen der Probenmagnetisierung wirken als Quelle eines Mikrowellenfeldes, welches über den Zirkulator zum phasenempfindlichen Detektor gelangt. Die beiden um  $90^\circ$  phasenverschobenen Ausgangskanäle liefern ein Messsignal, welches wie bei einer Lock-In-Detektion als Interferenz des von der Probe emittierten Mikrowellenfeldes mit dem Referenzsignal der Mikrowelle aus der Gunn-Diode zu verstehen ist. So ist das Messsignal proportional zur Quermagnetisierung  $M_x, M_y$  der Probe, bezogen auf ein Koordinatensystem, das mit der Frequenz  $\omega = 2\pi f$  der Mikrowellenanregung gegenüber dem Laborsystem rotiert. Die gepulste ESR ermöglicht unter anderem die Messung von ESR-Spektren über die Detektion des Elektronenspinechos als Funktion des Feldes  $B_0$  (ESE-FS-Spektren, siehe Kapitel 3.4.2).

Alle in dieser Arbeit gezeigten ESE-FS-Spektren wurden an Pulverproben bei einer Probentemperatur  $T = 30$  K gemessen. Die Anregung erfolgte mit zwei 12 ns Pulsen bei einer Pulsseparation von 600 ns. Als Repetitionsrate wurde 500 Hz gewählt, um eine Sättigung der

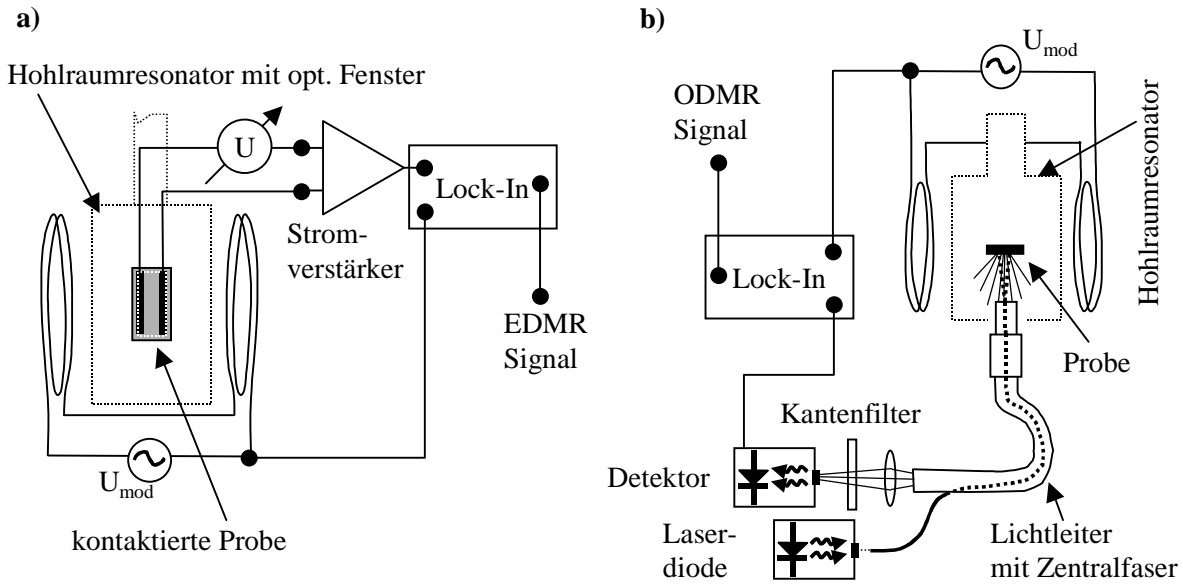




**Abbildung 2.2:** (a) ESE-FS Dunkelspektrum der Probe PU2. Teil (b) zeigt die 10-fache Vergrößerung des Spektrums und das geglättete Signal des Untergrundes (—), das durch die Messung eines leeren Probenröhrchens unter identischen Messbedingungen erhalten wurde.

dangling bond Resonanzen zu vermeiden [51, 52]. ESE-FS-Spektren haben gegenüber der cw-Detektion den Vorteil, dass Untergrundsignale aus dem Resonator weitgehend unterdrückt werden und so auch die Vermessung sehr breiter Signale möglich ist. Allerdings sind ESE-FS-Spektren nicht untergrundfrei. Abbildung 2.2b zeigt die 10-fache Vergrößerung des ESE-FS Spektrums der Probe PU2 sowie das geglättete Signal des Untergrundes (—) (Resonator und leeres Probenröhrchen). Dieses Untergrundsignal wurde von allen in der Arbeit gezeigten Spektren abgezogen. Möglicherweise ist eine Struktur, die von Malten et al. in schwach B-dotierten Proben [53] an gleicher Position im Spektrum gefunden wurde, auf ein ähnliches Untergrundsignal zurückzuführen.

Im Gegensatz zur ESR wird bei der elektrisch und optisch detektierten magnetischen Resonanz der Probenstrom bzw. die Lumineszenz unter sonst ähnlichen Bedingungen gemessen, so dass der Messaufbau im wesentlichen dem der konventionellen cw-ESR-Spektroskopie entspricht. Fast alle Messungen erfolgten unter Modulation des äußeren Magnetfeldes mit Hilfe der im Resonator integrierten Helmholtzspulen und lieferten demnach die Ableitungsspektren. In dieser Arbeit werden die Signale jedoch in einfach integrierter Form dargestellt, wodurch die Rauschamplitude deutlich reduziert wird. Im Gegensatz zur cw-ESR ist die Integration der EDMR- bzw. ODMR-Signale unproblematisch, da die Spektren bis auf nichtresonante Effekte untergrundfrei sind. Die Signalamplitude  $\Delta\sigma/\sigma$  in EDMR-, bzw.  $\Delta I_{pl}/I_{pl}$  in ODMR ist auf die Messgröße des Stromes oder der Photolumineszenz außerhalb der Resonanz normiert. Einer der Vorteile der EDMR und ODMR liegt darin begründet, dass das Messsignal unabhängig vom untersuchten Probenvolumen und damit der absoluten Anzahl



**Abbildung 2.3:** (a) EDMR Detektion, Frontansicht des Resonators (b) ODMR Detektion, Aufsicht des Resonators. Details siehe Text.

der paramagnetischen Zentren ist (vgl. Kapitel 3.4.1). Als Signalamplitude wird im folgenden grundsätzlich der Wert des Maximums der einfach integrierten EDMR/ODMR-Spektren bezeichnet. Unter der Signalintensität wird dagegen das Doppelintegral der Messkurve verstanden.

Für EDMR-Messungen werden die Proben mit Aluminium- oder Magnesium-Balkenkontakten (Länge 0.5 – 1 cm, Abstand 0.2 – 0.9 mm) bedampft und mittels Leitsilber durch dünne Stromzuführungsdrähte kontaktiert (Abbildung 2.3a). Eine Spannungsversorgung erfolgt wahlweise mit stabilisierten Spannungsquellen (*Stanford PS350* oder *Keithley 220*) oder mit Hilfe von Batterien (9.4 V oder 94 V). Bei den hier vorgestellten Messungen war die Messgröße grundsätzlich der Probenstrom. Dieser wird mit Hilfe eines Stromverstärkers (*Stanford 530* oder *Keithley 427*) in ein Spannungssignal gewandelt und auf den Eingang des Lock-In-Verstärkers (*Stanford 830*) gegeben. Der interne Oszillator des Lock-In-Verstärkers liefert das Ansteuerungssignal für den Modulationsverstärker, der die Stromversorgung für die Helmholtzspulen bereitstellt. Der Modulationshub wurde durch Vermessen der ESR-Linienbreite einer DPPH-Probe<sup>4</sup> als Funktion der Modulationsspannung bestimmt. Die Kalibration der Phasenlage des Messsignals erfolgte, indem das modulierte Magnetfeld mit Hilfe einer Spule am Probenort induktiv erfasst wurde und das Messsignal über die gesamte EDMR/ODMR Nachweiselektronik bestimmt wurde. Wie in ESR-Messungen ist die Probe im He-Durchflusskryostaten temperierbar. Der Aufbau kann so gleichzeitig für temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen verwendet werden (Elektrometer *Keithley 6517*).

<sup>4</sup>  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Diphenyl- $\beta$ -Picryl Hydrazyl

Die Belichtung der Proben erfolgt durch das UV- und IR-gefilterte Licht einer 100 W Halogenlampe (Kantenfilter Schott KG 5 + WG320:  $320 \text{ nm} < \lambda < 1 \text{ }\mu\text{m}$ ), welches entweder durch eine Abbildungsoptik oder über eine Quarz-Lichtleitfaser in den Hohlraumresonator geleitet wird<sup>5</sup>. Zum Teil kamen auch ein Ge-Langpassfilter ( $\lambda > 1.7 \text{ }\mu\text{m}$ ) oder eine monochromatische Anregung mit Laserdioden (680 nm oder 980 nm) zum Einsatz. Zur definierten Abschwächung der Anregung werden neutrale Graufilter (Schott) eingesetzt, die für die untersuchten Wellenlängen kalibriert wurden. Die Photonflussdichte am Probenort wurde ex situ mittels einer kalibrierten Silizium-Photodiode ermittelt. Die Modulation des Magnetfeldes betrug i.d.R.  $H_{mod} = 0.5 \text{ mT}$  und die Modulationsfrequenz wurde so gewählt, dass die Dispersion des Messsignals vernachlässigbar war ( $13 \text{ Hz} \leq f_{mod} \leq 10 \text{ kHz}$ ).

In ODMR Messungen (Abb. 2.3b) wird die Photolumineszenz der Probe mit Hilfe einer optischen Faser auf einen schnellen Germanium-Detektor (*Northcoast EO-817 P*) abgebildet. Dessen Ausgangssignal dient wiederum als Eingangssignal des Lock-In-Verstärkers. Der spektrale Bereich wird durch die Charakteristik des Detektors ( $\lambda < 1.6 \text{ }\mu\text{m}$ ) und einen Kantenfilter ( $\lambda > 780 \text{ nm}$ ) limitiert. Als Anregungsquelle dient eine Laserdiode ( $\lambda = 680 \text{ nm}$ , 24 mW), welche über eine Zentralfaser des Lichtleiters auf die Probe abgebildet wird. Wie in EDMR erfolgte die Detektion der in dieser Arbeit gezeigten Spektren unter Magnetfeldmodulation ( $H_{mod} = 0.5 \text{ mT}$ ,  $f_{mod} = 133 \text{ Hz}$ ).

---

<sup>5</sup> Diese Anregung wird im Rahmen der Arbeit auch als „Standardbelichtung“ bezeichnet.



## Kapitel 3:

# Grundlagen der Elektronenspinresonanz

Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie detektiert Übergänge, die durch das magnetische Wechselfeld eines elektromagnetischen Strahlungsfeldes induziert werden. In der Regel sind dies Übergänge zwischen Eigenzuständen zum Eigendrehimpulsoperator  $S$  (Spin) der Elektronen. Ohne magnetische Wechselwirkung ist die Energie  $E$  dieser Zustände entartet ( $E=E_{el}$ ). Der Zeeman-Effekt beschreibt die Aufhebung der Entartung in einem äußeren Magnetfeld  $B_0$  gemäß

$$E = E_{el} + \underbrace{g\mu_B B_0 m_s}_{E_{Zeeman}}, \quad (3.1)$$

wobei  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $g$  den Landeschen  $g$ -Faktor bezeichnet. Im Falle eines freien Elektrons ist  $S = 1/2$  mit  $m_s = \pm 1/2$  und  $g = g_e = 2.0023$ . Damit ergibt sich als Resonanzbedingung für einen Übergang zwischen den beiden Zuständen

$$E_{res} = \hbar\omega = g\mu_B B_0. \quad (3.2)$$

In der Praxis wird die lineare Abhängigkeit der Aufspaltung vom Magnetfeld ausgenutzt und die Resonanz in einem Strahlungsfeld fester Frequenz,  $f = \omega/2\pi$  vermessen. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Spektrometer ist  $f \approx 9.5$  GHz (Mikrowelle, X-Band), so dass die Resonanzbedingung für  $g = 2$  bei einem Magnetfeld von  $B_0 \approx 340$  mT erfüllt ist.

### 3.1 Das Resonanzfeld

Die Messmethode erlaubt Rückschlüsse auf die mikroskopische Struktur von z.B. chemischen Radikalen oder Defekten in Festkörpern, da die Energieaufspaltung eines paramagnetischen Zentrums im Magnetfeld durch magnetische Wechselwirkungen mit der Umgebung beeinflusst wird. In Festkörpern lässt sich der Hamiltonoperator  $H$  oft als Summe aus dem elektronischen und magnetischen Wechselwirkungsoperatoren im Rahmen einer Störungstheorie behandeln [54]:

$$H = H_0 + H_{Ze} + H_{LS} + H_{SI} + H_{SS} \quad (3.3)$$

Die einzelnen Summanden beschreiben die elektronischen Wechselwirkungen ( $H_0$ ), Zeeman ( $H_{Ze}$ ), Spin-Bahn- ( $H_{LS}$ ), Hyperfein- ( $H_{SI}$ ), sowie Spin-Spin-Wechselwirkungen ( $H_{SS}$ ). Die ersten beiden Störterme lassen sich schreiben als

$$H_{Ze} + H_{LS} = \mu_B B_0 \cdot (L + g_e S) + \lambda(r)(L \cdot S), \quad (3.4)$$

wobei  $\lambda(r)$  der Spin-Bahn-Kopplungsparameter ist.

Bei paramagnetischen Zentren in Festkörpern wird die Entartung der Zustände zum Drehimpulsoperator  $L$  auch ohne äußeres Magnetfeld durch das Kristallfeld aufgehoben. Der Drehimpuls ist aufgrund der wegfallenden Rotationssymmetrie keine gute Quantenzahl mehr und der Erwartungswert zum Drehimpulsoperator beträgt 0 (van Vleck Auslöschung) [55]. In der zweiten Ordnung der Störungstheorie wird berücksichtigt, dass den Wellenfunktionen durch das äußere Magnetfeld eine Rotationssymmetrie aufgeprägt wird. Damit ergibt sich ein nicht verschwindender Erwartungswert zum Drehimpulsoperator  $L$ , welcher sich durch die Spin-Bahn-Kopplung auf die beobachteten Resonanzübergänge auswirkt. Für den Grundzustand des Zentrums  $|\Psi_{Gz}\rangle$  der Energie  $E_{Gz}$  ergibt die Entwicklung von Gleichung (3.4)

$$H_{Ze} + H_{LS} \approx \mu_B g_e S \cdot B_0 - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_{Gz} | \mu_B L \cdot B_0 + \lambda(r) L \cdot S | \Psi_n \rangle|^2}{E_n - E_{Gz}}. \quad (3.5)$$

Die Summation läuft dabei über alle angeregten Zustände. In einer weiteren Näherung lässt sich (3.5) mit Hilfe des  $g$ -Wert-Tensors  $\underline{g}$  schreiben als [54]

$$H_{Ze} + H_{LS} \approx \mu_B S \cdot \underline{g} \cdot B_0 = \mu_B S \cdot (g_e \underline{1} + \underline{\Delta g}) \cdot B_0. \quad (3.6)$$

$\underline{g}$  ist ein Tensor zweiter Stufe und die Elemente von  $\underline{\Delta g}$  ergeben sich zu

$$\Delta g_{ij} = -2\Re \left\{ \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_{Gz} | L_i | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \lambda(r) L_j | \Psi_{Gz} \rangle}{E_n - E_{Gz}} \right\}. \quad (3.7)$$

Für die Spin-Bahn-Kopplung tragen hauptsächlich Anteile der Gesamtwellenfunktion in Kernnähe bei. Damit ist der Effekt im wesentlichen elementspezifisch und  $\lambda$  kann näherungsweise als elementspezifische Spin-Bahn-Kopplungskonstante vor das Integral gezogen werden, so dass  $\underline{\Delta g} \propto \lambda$  gilt [56, 57].

Die  $g$ -Verschiebung nach Gl. (3.7) ist im allgemeinen abhängig von der relativen Orientierung des Defekts zum äußeren Magnetfeld, wodurch  $g$  in Gl. (3.2) eine Funktion dieses Winkels wird. In ungeordneten Systemen wird ein sogenanntes Pulverspektrum beobachtet, welches sich aus der Integration von (3.6) über alle Raumwinkel ergibt. Ist die Anisotropie des  $g$ -Werts kleiner als die Linienbreite, so ähnelt das Spektrum weiter einer einfachen Resonanz und kann durch einen effektiven  $g$ -Wert charakterisiert werden.

Die Berechnung der  $g$ -Verschiebung für freie Ladungsträger ist im Gegensatz zu tiefen Störstellen wesentlich aufwendiger. Zur Resonanz trägt eine große Zahl von Bloch-Zuständen mit einem quasi-kontinuierlichen Spektrum von Energieeigenwerten bei. Das Magnetfeld stellt außerdem keine kleine Störung für delokalisierte Zustände dar. Dennoch kann das Problem im Rahmen einer Störungsrechnung behandelt werden, wenn die Ladungsträger im Band nur einen kleinen Teil der Brillouinzone besetzen [57]. Die Spin-Bahn-Kopplung liefert auch für delokalisierte Zustände einen wesentlichen Beitrag für die  $g$ -Wert-Verschiebung. Elliott findet für Elektronen in einem nichtentarteten Band eine isotrope  $g$ -Verschiebung [58]:

$$\Delta g \propto \frac{\lambda}{\Delta E} \quad (3.8)$$

Die Summation über alle Bänder in Gl. (3.7) wird dabei durch den dominierenden Summanden approximiert.  $\Delta E$  bezeichnet somit den Abstand des betrachteten Bandextremums zu dem Band, welches über den Zähler von Gl. (3.7) den größten Beitrag zur  $g$ -Verschiebung liefert. Zu beachten ist hier, dass im Gegensatz zur Situation bei stark lokalisierten Defekten, die  $g$ -Verschiebung vom Wellenzahlvektor  $k$ , also mithin der mittleren kinetischen Energie der Ladungsträger abhängig ist [57, 58].

Flache Zustände zeichnen sich durch eine starke Wechselwirkung mit dem angrenzenden Band aus. Für substitutionelle Donatoren wie Phosphor in Silizium kann das Problem in erster Näherung als Wasserstoff-Problem behandelt werden, wenn der Einfluss der Bandstruktur mit Hilfe der „Effektive-Masse-Näherung“ berücksichtigt wird [59]. Die  $g$ -Werte flacher, lokalisierter Zustände [60] ähneln in c-Si generell denen von freien Ladungsträgern [61, 62].

Wechselwirkungen des Elektronenspins mit den umgebenden Kernmomenten (Operator  $H_{SI}$ ) werden mit Hilfe des Hyperfeintensors  $\underline{A}$  beschrieben. Berücksichtigt man nur die Wechselwirkung mit dem Zentralkern, an dem die Wellenfunktion lokalisiert ist, so gilt [56]

$$H_{SI} = I \cdot \underline{A} \cdot S = I \cdot [A_{iso} \underline{1} + \underline{A}_{aniso}] \cdot S. \quad (3.9)$$

Der Hyperfeintensor setzt sich aus dem isotropen Anteil  $A_{iso} \underline{1}$  (Fermi-Kontakt-Wechselwirkung) und der anisotropen dipolaren Wechselwirkung  $\underline{A}_{aniso}$  zusammen. Für Phosphor auf Silizium-Gitterplätzen mittelt sich letztere aufgrund der kubischen Symmetrie der Wellenfunktion heraus. In diesem Fall erhält man mit  $S = 1/2$  und  $I = 1/2$  unter Berücksichtigung von Termen bis zur zweiten Ordnung [56] die Resonanzbedingung

$$\hbar\omega = g\mu_B B_0 + A_{iso} m_I + \frac{A_{iso}^2}{4g\mu_B B_0}. \quad (3.10)$$

Weil  $A_{iso}$  proportional zur Wahrscheinlichkeitsamplitude  $|\Psi(0)|^2$  der Wellenfunktion am Kernort ist [56], liefert die gemessene Hyperfeinaufspaltung Aufschluss über den s-Charakter oder die Lokalisierung der Wellenfunktion.

Die Spin-Spin-Wechselwirkungsenergie ( $H_{SS}$ ) ist für die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Übergänge weniger bedeutend und wird somit nicht diskutiert.

## 3.2 Die statische Suszeptibilität

Aufgrund der Boltzmannbesetzung der Zeemanniveaus ergibt sich in einem äußeren Magnetfeld eine makroskopische Magnetisierung  $M_0$  des Spinsystems parallel zu  $B_0$ . Das gemessene

ESR-Signal ist proportional zu  $M_0$ . Für paramagnetische Zentren mit Spin  $S = 1/2$  ist  $M_0$  gleich dem magnetischen Moment eines Spins multipliziert mit der Besetzungszahldifferenz gemäß

$$M_0 = \frac{1}{2} g \mu_B (n_+ - n_-), \quad (3.11)$$

wobei  $n_+ = n(m_s = +1/2)$  und  $n_- = n(m_s = -1/2)$  bezeichnen.

Für die Spindichte  $N_s = n_+ + n_-$  nicht wechselwirkender Spins ergibt sich unter Verwendung der Maxwell-Boltzmann-Statistik mit  $\Delta E_{Zeeman} \ll k_B T$  das Verhalten des Curie-Paramagnetismus. Die statische Suszeptibilität  $\chi_0 = \mu_0 M_0 / B_0$  beträgt

$$\chi_0 = N_s \frac{g^2 \mu_0 \mu_B^2}{4 k_B T}, \quad (3.12)$$

wobei  $\mu_0$  die Vakuumpermeabilität bezeichnet.

Für Elektronen im Leitungsband gilt dieser Ausdruck im allgemeinen nicht mehr. Für den Fall entarteter Dotierung muss die Differenz  $(n_+ - n_-)$  mit Hilfe der Fermi-Dirac-Statistik unter Berücksichtigung der Energieverschiebung der  $n_+$  und  $n_-$  Zustände durch das Magnetfeld ausgewertet werden. Die so errechnete Suszeptibilität des Pauli-Paramagnetismus ist für parabolische Bänder [63]

$$\chi_0 = N_s \frac{g^2 \mu_0 \mu_B^2}{4 k_B T} \frac{F'_{1/2}(\xi)}{F_{1/2}(\xi)}, \quad (3.13)$$

mit 
$$F_{1/2}(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp(x - \xi) + 1} dx, \quad \xi = \frac{E_F}{k_B T}, \quad E_F = k_B T_F, \quad F'_{1/2} = \frac{dF_{1/2}}{d\xi}.$$

Zu beachten ist, dass die Bandkante hier als Nullpunkt der Energieskala gewählt ist und dass die Fermienergie  $E_F$  selbst noch temperaturabhängig ist. Im Grenzfall  $T \ll T_F$  (Fermitemperatur) erhält man eine temperaturunabhängige statische Suszeptibilität

$$\chi_0 = \frac{m^* \mu_0 \mu_B^2 g^2}{\pi^2 \hbar^2} (3\pi^2 N_s)^{1/3}. \quad (3.14)$$

### 3.3 Relaxationsprozesse in ESR

Neben dem  $g$ -Wert und der Suszeptibilität bietet die Linienform einen weiteren Zugang zu physikalischen Parametern. Schon aus der Heisenbergschen Unschärferelation folgt, dass die Linienbreite umgekehrt proportional zur Lebensdauer des in Resonanz befindlichen Zustandes ist. Für die Spinresonanz werden zwei charakteristische Zeitkonstanten eingeführt. Die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  beschreibt die Relaxation des Erwartungswertes zum Operator  $S_z$  (in Magnetfeldrichtung), beinhaltet also eine Energierelaxation nach Auslenkung aus dem



thermischen Gleichgewicht. Gitterschwingungen koppeln über die Spin-Bahn Kopplung als fluktuierende Magnetfelder an den Spin eines paramagnetischen Zentrums an und können bei geeigneter Frequenz einen Übergang induzieren. Da dieser Mechanismus oftmals der dominierende Prozess für die longitudinale Relaxation ist, wird  $T_1$  auch als Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet. Die transversale (Spin-Spin-) Relaxationszeit  $T_2$  beschreibt die Relaxation der Erwartungswerte zu den Operatoren  $S_x$  und  $S_y$ . Als häufig dominierende Wechselwirkung sind die durch benachbarte Spins hervorgerufenen quasistationären Dipolfelder oder Energieaustauschprozesse zweier Spins gleicher Larmorfrequenz aber unterschiedlicher Spinquantenzahl  $m_s$  zu nennen. Schätzt man die Dipolfelder für  $T = 0$  K durch die Wechselwirkung mit dem nächsten Nachbarn ab, so ergibt sich für eine homogen verteilte Spindichte von  $N_s = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ein stationäres Feld von etwa  $B_{dip} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mT}$ . Dieses dipolare Feld führt dabei zu einer Linienverbreiterung in der Größenordnung von  $B_{dip}$  [64], was im obigen Beispiel einer  $T_2$ -Zeit von  $T_2 \approx 60 \text{ s}$  entspricht. Die Linienbreite  $\Delta B_{1/2}$  skaliert nach dieser Betrachtung linear mit der Spindichte  $N_s$ . Da mit jedem Spin-Umklappprozess ( $T_1$ -Prozess) auch der Verlust der Phasenkohärenz verbunden ist, gilt allgemein  $T_2 \leq 2T_1$ . In verdünnten Spinsystemen kann daher in der Regel  $T_2 = 2T_1$  angesetzt werden.

Wie für den  $g$ -Wert erfordert die Behandlung der Relaxation für freie Elektronen einen eigenen Ansatz. Elliott [58] verknüpft in seinem Ansatz die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  mit der elektronischen Streuzeit  $\tau_R$ . Der wesentliche Gedanke der Elliottschen Theorie ist der folgende: Wird ein Elektron von einem Zustand zum Wellenvektor  $k$  in einen Zustand zum Wellenvektor  $k'$  gestreut, so ist ein kleiner Teil der Streuprozesse gleichzeitig mit einem Spinumklappprozess verbunden. Es wird angenommen, dass das Übergangsmatrixelement für eine Streuung des Wellenvektors  $k \rightarrow k'$  mit Spinflip proportional zu dem einer Streuung ohne Spinflip ist:

$$\langle k', -m_s | H_{streu} | k, m_s \rangle = c \langle k', m_s | H_{streu} | k, m_s \rangle \quad (3.15)$$

Das Verhältnis  $c \ll 1$  ergibt sich daraus, dass die Spinzustände im Magnetfeld keine reinen Spinfunktionen sind, sondern durch die Spin-Bahn-Kopplung ein geringer Anteil ( $\propto c$ ) des jeweils entgegengesetzten Spins beigemischt ist. Diese Beimischung drückt sich auch in der Abweichung  $\Delta g$  des  $g$ -Wertes von  $g_e$  aus, so dass  $c \propto \Delta g$  gilt. Im Falle von Silizium ergibt sich [58]

$$c \propto \Delta g k_{Av}, \quad (3.16)$$

wobei  $k_{av}$  der Wellenzahlvektor zur mittleren kinetischen Energie der streuenden Elektronen ist. Die Übergangswahrscheinlichkeiten und somit die reziproken Lebensdauern  $1/T_1$ , bzw.  $1/\tau_R$  sind umgekehrt proportional zum Quadrat der Matrixelemente in Gl. (3.15). Damit ergibt sich für das Verhältnis von  $T_1$  und  $\tau_R$

$$T_1 \propto \frac{\tau_R}{(\Delta g)^2 k_{Av}^2}. \quad (3.17)$$

Für ein Elektronengas unterhalb der Fermitemperatur  $T_F$  ergibt sich  $k_{Av}$  als Wellenvektor  $k_F$  an der Fermioberfläche. Nimmt man an, dass jede ionisierte Störstelle ein Elektron zur Verfügung stellt und ist  $n_d$  deren Dichte, so gilt  $k_F \propto n_d^{1/3}$ . Berücksichtigt man weiter, dass die Beweglichkeit  $\mu$  proportional zu  $\tau_R$  ist, so ergibt sich [58, 65]

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{(\Delta g)^2 n_D^{2/3}}{\mu}. \quad (3.18)$$

Mit  $T_2 = 2T_1$  liefert Gl. (3.18) eine Relation zwischen Linienbreite,  $g$ -Verschiebung, Dotierung und Beweglichkeit bei entartet dotierten Proben.

Für flache, lokalisierte Zustände wird die Spinrelaxation durch die Wechselwirkung mit delokalisierten Ladungsträgern bestimmt. Ein phänomenologisches Modell hierzu wurde von H. Hasegawa vorgestellt [66]. Im Rahmen dieser Arbeit soll hierauf jedoch nicht näher eingegangen werden.

### 3.4 Detektion paramagnetischer Resonanzübergänge

Die durch die Mikrowelle induzierten magnetischen Dipolübergänge können in verschiedener Weise detektiert werden. Die gängigste Methode ist die Detektion der Mikrowellenabsorption im quasi-stationären Gleichgewicht (cw-ESR-Spektroskopie). Aufgrund des erheblichen messtechnischen Aufwandes weniger verbreitet ist die gepulste ESR-Spektroskopie, bei der die durch die Probe emittierte Mikrowellenstrahlung nach kurzzeitiger resonanter Anregung gemessen wird. Im Gegensatz zur cw-Detektion findet die Messung damit in Abwesenheit eines Hochfrequenzfeldes  $B_1$  statt. Die dritte Variante besteht in einer „indirekten“ Detektion über die resonante Veränderung der makroskopischen Probeneigenschaften Photolumineszenz oder Leitfähigkeit in ODMR bzw. EDMR.

In allen Fällen müssen formal die (zeitabhängigen) Erwartungswerte zu den Operatoren  $S_x$ ,  $S_y$  und  $S_z$  als Folge der resonanten Mikrowelleneinstrahlung (zirkular polarisiert, Amplitude  $B_1$ ) bestimmt werden. Ihre quantenmechanischen Bewegungsgleichungen stimmen unter der Annahme von Relaxationsprozessen erster Ordnung (mit Zeitkonstanten  $T_1$ ,  $T_2$ ) mit den klassischen Bewegungsgleichungen einer makroskopischen Magnetisierung  $M$  in einem Magnetfeld  $B = (B_1 \sin \omega t, B_1 \cos \omega t, B_0)$  - den Bloch-Gleichungen – überein [56]. Diese sind in der gängigen ESR-Literatur zu finden und daher werden an entsprechender Stelle jeweils nur die für den jeweiligen Spezialfall gültigen Lösungen zitiert.

### 3.4.1 Cw-ESR

Das gängigste Messregime der cw-ESR-Spektroskopie ist eine Messung in „slow adiabatic passage“, was äquivalent mit einem sehr langsamen Resonanzdurchgang ist, so dass sich das System ständig im stationären Gleichgewicht befindet. In diesem Fall ist das ESR-Signal proportional zum Imaginärteil der Hochfrequenzsuszeptibilität  $\chi''(\omega)$  der Probe. Die Lösung der Bloch-Gleichungen bei Einstrahlung eines zirkular polarisierten Mikrowellenfeldes der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Amplitude  $B_1$  ergibt in diesem Fall für eine Resonanz bei  $\omega = \omega_0$  [64]

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 f(\omega) \quad (3.19)$$

mit

$$f(\omega) = \frac{1}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \cdot \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \frac{T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}}. \quad (3.20)$$

Hierbei bezeichnet  $\chi_0$  die statische Suszeptibilität und  $\gamma = g\mu_B/\hbar$  das gyromagnetische Verhältnis. Über die Beziehung  $\omega = \gamma B$  lässt sich Gleichung (3.19) leicht in Magnetfeldeinheiten umrechnen. Der letzte Term  $f(\omega)$  identifiziert die Linienform als Lorentzkurve. Die Halbwertsbreite  $\Delta B_{1/2} = \gamma^{-1} \Delta \omega_{1/2}$  beträgt für kleine Mikrowellenfelder  $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ :

$$\Delta B_{1/2} = \frac{2}{\gamma T_2} \quad (3.21)$$

Für große Mikrowellenfelder  $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$  wird die Linienbreite der Lorentzkurve durch die von der Mikrowelle induzierten Umklappprozesse vorgegeben:

$$\Delta B_{1/2} = 2B_1 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad (3.22)$$

Die Abweichung der Linienform von einer Lorentzkurve kann sowohl in einer  $g$ -Wert Anisotropie oder einer „Unordnungsverbreiterung“, als auch in nicht aufgelösten Hyperfeinwechselwirkungen begründet sein. Das Spektrum ist dann als Konvolution der lorentzförmigen Signale vieler Spinpakete mit einer Linienformfunktion  $h(\omega - \omega_0)$  zu verstehen, welche im Falle einer Normalverteilung eine Gaußfunktion ist. Unter der Annahme, dass die Halbwertsbreiten der Spinpakete sehr klein gegen die Breite der Linienformfunktion sind, ergibt sich für  $f(\omega)$  [67]

$$f(\omega) = h(\omega - \omega_0) \frac{1}{(1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}. \quad (3.23)$$

Gilt die Voraussetzung kleiner Linienbreiten der Spinpakete gegen die Gesamtliniensbreite nicht, so muss die Konvolution explizit ausgeführt werden. Entspricht dabei die Linienformfunktion  $h(\omega - \omega_0)$  einer Gaußkurve, so wird die resultierende Linienform als Voigtfunktion [50] bezeichnet.

In cw-ESR-Spektroskopie wird die Verstimmung eines kritisch gekoppelten Resonators in Resonanz in Form der vom Resonator reflektierten Mikrowelle detektiert [50]. Diese Reflexion ist proportional zu  $\chi''$ . Wird die Leistung der reflektierten Mikrowelle mit Hilfe eines Bolometers („quadratischer Detektor“) detektiert<sup>6</sup>, so ist das Messsignal  $Y(\omega)$  direkt proportional zu der von der Probe absorbierten Mikrowellenleistung  $p_{mw}$  und es gilt

$$Y(\omega) \propto p_{mw} = -2\omega \frac{B_1^2}{\mu_0} \chi'' . \quad (3.24)$$

Bei hohen Mikrowellenfeldern  $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$  ergibt sich für die Amplitude in Resonanz  $Y_0 := Y(\omega = \omega_0)$  einer homogenen Linienform  $Y_0^{\text{hom}}$  nach Gl. (3.19), bzw. einer inhomogenen Linie  $Y_0^{\text{inhom}}$  nach Gl. (3.23):

$$Y_0^{\text{hom}} = \text{const}, \text{ bzw. } Y_0^{\text{inhom}} \propto B_1 \quad (3.25)$$

Für das Integral über die gesamte Resonanz  $\int_0^\infty Y(\omega) d\omega$  gilt wegen (3.22) jedoch in beiden Fällen

$$\int_0^\infty Y(\omega) d\omega \propto B_1 . \quad (3.26)$$

### 3.4.2 Elektronenspinecho-Detektion

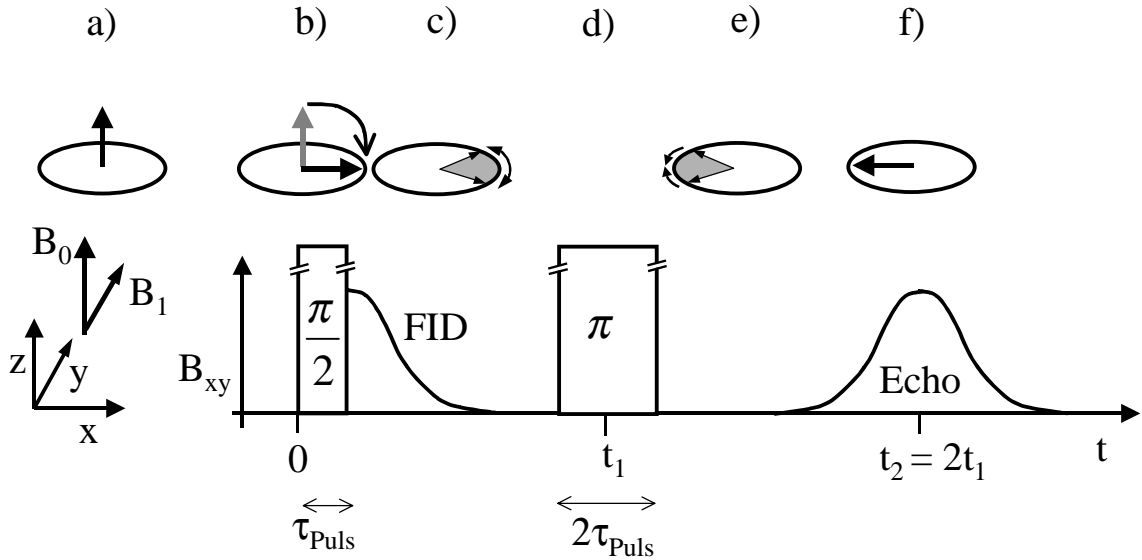
Im Gegensatz zur oben beschriebenen cw-ESR in „slow adiabatic passage“, wird gepulste ESR-Spektroskopie nicht im stationären Gleichgewicht des Spinsystems durchgeführt. Es sei im folgenden angenommen, dass die Zeitdauer  $\tau_{\text{Puls}}$  einer Störung in Form eines Mikrowellenpulses klein gegen die Relaxationszeiten  $T_1, T_2$  ist. Nach Einschalten einer resonanten Störung ( $\omega = \omega_0$ ) durch die Mikrowelle präzediert der Magnetisierungsvektor mit der Kreisfrequenz  $\omega_1 = \gamma B_1$  um den Magnetfeldvektor  $B_1$  der zirkular polarisierten Mikrowelle. Zeigt der Magnetisierungsvektor  $M$  zum Zeitpunkt  $t=0$  des Einschaltens einer resonanten Störung in Richtung des äußeren Magnetfeldes ( $M = (0, 0, M_0)$ ), so beträgt der Erwartungswert der z-Komponente der Magnetisierung nach der Zeit  $\tau_{\text{Puls}}$  [68]

$$M_z(t = \tau_{\text{Puls}}) = M_0 \cos(\gamma B_1 \tau_{\text{Puls}}) . \quad (3.27)$$

Die Länge des Vektors bleibt erhalten. Durch Wahl der Zeit  $\tau_{\text{Puls}}$  kann der Drehwinkel gesteuert werden. Die Inversion der Magnetisierung ( $M_z = -M_0, \gamma B_1 \tau_{\text{Puls}} = \pi$ ) wird als  $\pi$ -Puls, das Drehen der Magnetisierung in die  $xy$ -Ebene entsprechend als  $\pi/2$ -Puls bezeichnet. Um hierbei  $\tau_{\text{Puls}} \ll T_1, T_2$  zu gewährleisten, müssen genügend große  $B_1$ -Feldstärken zur Verfügung stehen.

---

<sup>6</sup> Diese Darstellung dient der Verdeutlichung der Analogie zur EDMR-Methode. Bei einem linearen Detektor, wie er im Bruker-Elexsys-Spektrometer eingesetzt wird, sind alle folgenden Ausdrücke durch  $B_1$  zu dividieren.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Erzeugung eines 2-Puls-Elektronenspinechos. Das Koordinatensystem (a) rotiert mit  $\omega = \omega_0$  gegenüber dem Laborsystem um Magnetfeldachse  $z \parallel B_0$ .

Die Länge des Mikrowellenpulses bestimmt nicht nur den Drehwinkel, sondern auch die Anregungsbreite  $\Delta\omega$  des Pulses. Als Faustregel kann angesetzt werden [56]:

$$\Delta\omega \approx \frac{2\pi}{\tau_{Puls}} \quad (3.28)$$

Die Anregungsbreite wird aber auch durch die Stärke des  $B_1$ -Feldes und durch die Bandbreite des Resonators limitiert [69]. Als Konsequenz einer großen Anregungsbreite  $\Delta\omega$  kann durch einen Mikrowellenpuls der Magnetisierungsvektor aller Spinpakete mit Larmorfrequenzen im Intervall  $\omega_0 \pm \Delta\omega/2$  kohärent gedreht werden.

Dies bildet die Grundlage für die Detektion eines Elektronenspinechos [70]. Durch einen  $\pi/2$ -Puls wird der Magnetisierungsvektor  $M_0 = \sum_i M_i$  aller Spinpakete  $i$  im Frequenzintervall  $\omega_0 \pm \Delta\omega/2$  von der  $z$ -Richtung kohärent in die  $xy$ -Ebene gedreht (Abbildung 3.1a + b), so dass alle  $M_i$  zum Zeitpunkt  $t = \tau_{Puls}$  in eine Richtung ( $\perp B_1$ ) in der  $xy$ -Ebene ausgerichtet sind (Abbildung 3.1b). Hierdurch rotiert die Magnetisierung  $M_0$  für  $t > \tau_{Puls}$  mit  $\omega = \omega_0$  in der  $xy$ -Ebene und das rotierende magnetische Moment führt zur Abstrahlung eines Mikrowellenfeldes. Diese „freie Induktion“ wird mit Hilfe eines phasenempfindlichen Detektors detektiert. Aufgrund der verschiedenen Larmorfrequenzen  $\omega_i$  der Spinpakete zerfällt diese Quermagnetisierung als Funktion der Zeit (FID, Abbildung 3.1 c). Wird die Magnetisierung aller Pakete durch einen  $\pi$ -Puls zur Zeit  $t_1$  ( $t_1 \gg \tau_{Puls}$ ) um  $180^\circ$  um den  $B_1$ -Feldvektor gedreht (Abbildung 3.1 d), so werden wiederum aufgrund der unterschiedlichen  $\omega_i$  die Momente  $M_i$  als Funktion der Zeit in der  $xy$ -Ebene refokussiert und zum Zeitpunkt  $t_2 \approx 2 \cdot t_1$  ist die Phasenkohärenz wiederhergestellt. Die resultierende Magnetisierung führt wie zum Zeitpunkt  $t = \tau_{Puls}$  zur Detektion eines Signals (Abbildung 3.1 e), welches als Elektronenspinecho bezeichnet wird. Wird das hier beschriebene 2-Puls-Hahn-Echo als Funktion des Magnetfeldes  $B_0$  integral de-

tektiert, so erhält man ein Elektronenspinecho-detektiertes Spektrum (ESE-FS). Für die Detektion eines Spinechos ist es notwendige Voraussetzung, dass die Resonanz inhomogen verbreitert ist. Die Spins einer Lorentzlinie haben dagegen eine einheitliche Larmorfrequenz, können daher nicht refokussiert werden und tragen nicht zum ESE-FS-Spektrum bei.

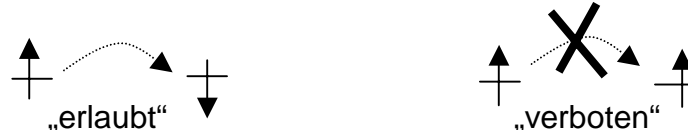
Innerhalb der Zeitspanne  $t_2$  bis zur Detektion wirken irreversible Spinrelaxationsprozesse (z.B.  $T_1$ - und  $T_2$ -Prozesse), welche dazu führen, dass ein Teil der Spins einzelner Spinpakete die Phasenkohärenz verliert und nicht mehr mit einem  $\pi$ -Puls refokussiert werden kann. Die Intensität des Echosignals  $Y^{puls}$  ist daher eine Funktion der zeitlichen Separation der Pulse  $t_1 \approx t_2/2$ . Die Zeitkonstante  $\tau_M$ , welche den Zerfall von  $Y^{puls}$  beschreibt, wird als Phasengedächtniszeit bezeichnet [56]. Sie hängt von den wirkenden Relaxationsmechanismen ab und ist von Defekt zu Defekt unterschiedlich. Daher kann aus den Amplituden der Echosignale nicht direkt auf eine Spindichte geschlossen werden. Wohl aber können bei gleichen Messparametern die Amplituden identischer Zentren verglichen werden. Dieser Effekt erscheint auf den ersten Blick ein Nachteil gegenüber der cw-Detektion zu sein. Er trägt aber wesentlich dazu bei, dass Untergrundsignale des Resonators, die in cw-ESR die Detektion sehr breiter Linien oft unmöglich machen, in ESE-FS-Spektren nahezu vollständig unterdrückt sind.

### 3.4.3 EDMR

In der Literatur existieren unterschiedliche Modellansätze für die Beschreibung des Einflusses einer resonanten Mikrowelle auf den Strom einer Probe. Beispiele sind ein Energietransfer der absorbierten Mikrowellenleistung an das Leitungselektronensystem [71] oder die Annahme, dass die Leitfähigkeit durch spinabhängige Streuprozesse bestimmt wird [23].

Alternativ hierzu findet eine andere Modellvorstellung in der Literatur die größte Verbreitung, mit der sowohl die Spinabhängigkeit von Rekombinations- als auch transportfördernden Ladungstransferprozessen beschrieben werden kann. Danach wird die Spinabhängigkeit eines elektronischen Übergangs als Folge des Pauliverbots erklärt [29, 30].

Ist der elektronische Zielzustand nach dem Übergang voll besetzt, so muss es sich nach dem Pauliverbot um ein Singulett handeln. Wird vorausgesetzt, dass der Übergang ohne Spinflip (d.h. ohne magnetische Wechselwirkung) erfolgt, so ist die Spinabhängigkeit des Prozesses als Folge der Spinkonfiguration des Ausgangszustandes erklärbar: Liegt zuvor eine Triplettkonfiguration (anschaulich „parallele Spins“) vor, so ist der Übergang verboten, während er für eine Singulettkonfiguration („antiparallele Spins“) erlaubt ist (Abbildung 3.2). Dieser grundlegende Ansatz liegt allen folgenden Betrachtungen zugrunde. Durch Elektronenspinresonanz wird die Übergangsrate erhöht, weil die Dichte der Triplettkonfigurationen durch paramagnetische Resonanzübergänge reduziert werden kann. Ist der Übergang Teil eines Rekombinationspfades, so wird eine resonante Erniedrigung des Photostroms (Quenchingsignal,



**Abbildung 3.2:** Spinabhängiger Übergang zwischen zwei paramagnetischen Zuständen

Q) beobachtet. Ist der Übergang konstruktiv am Transport beteiligt, so resultiert eine resonante Erhöhung der Leitfähigkeit (Enhancing, E), wie es bei einer Hoppingleitfähigkeit der Fall ist.

Im folgenden soll ein Überblick über verschiedene Ansätze in der Literatur gegeben werden, die auf der obigen Modellvorstellung basieren. Dabei sollen Unterschiede und Gemeinsamkeiten mit Hilfe einer vereinheitlichenden Darstellung herausgearbeitet werden, die von der ursprünglichen Formulierung abweicht. Hierzu wird zunächst die Spinabhängigkeit des Übergangs mit Hilfe des Übergangsmatrixelementes für den Spinraum genauer betrachtet. Der Spinzustand des Systems nach dem Übergang (Zielzustand) ist nach Voraussetzung ein Singulett  $|S\rangle$ . Die Spinkonfiguration des Systems vor dem Übergang<sup>7</sup> (Ausgangszustand) wird mit  $|A\rangle$  bezeichnet. Für einen magnetisch wechselwirkungsfreien Übergang ist der Übergangsratenkoeffizienten  $r_{A \rightarrow S}$  proportional zum Quadrat des Überlappintegrals der Spinwellenfunktionen des Ausgangs- und Zielzustandes:

$$r_{A \rightarrow S} \propto |\langle S | A \rangle|^2 \quad (3.29)$$

Ist  $|A\rangle$  selbst ein Singulettzustand, so nimmt das obige Integral den Wert eins an. Der Ratenkoeffizient  $r_{A \rightarrow S}$ , welcher sich hierbei unter Berücksichtigung der elektronischen Wechselwirkungen der Ortsraumwellenfunktionen des Anfangs- und Zielzustandes ergibt, soll als  $r_S$  bezeichnet werden. Der Übergang aus einem Triplettzustand  $|T\rangle$  ist nach Gl. (3.29) dagegen verboten, denn aufgrund der Orthogonalität der Spinwellenfunktionen gilt  $|\langle S | T \rangle|^2 = 0$ . Der Begriff „verboten“ stellt jedoch einen Grenzfall dar. Geringfügige „Beimischungen“ von Singulettanteilen durch die Spin-Bahn-Kopplung oder eine kleine magnetische Wechselwirkung während des Überganges können zu einer von 0 verschiedenen Ratenkoeffizienten  $r_{T \rightarrow S} := r_T$  führen [33]. Sind diese Effekte klein, so ist davon auszugehen, dass

$$r_T \ll r_S \quad (3.30)$$

gilt. Wird  $|A\rangle$  als Summe von Singulett- und Triplettwellenfunktionen  $|A\rangle = \beta|S\rangle + \gamma|T\rangle$  dargestellt, so erhält man für  $r_T \ll r_S$ :  $r_{A \rightarrow S} \approx \beta^2 r_S$ .

Für die Übergangsraten aus den möglichen Ausgangsspinkonfigurationen ist es also entscheidend, in welcher Weise die Eigenzustände zum Hamiltonoperator aus Triplett- und Singulettanteilen zusammengesetzt sind. Hierzu können die Eigenzustände als Linearkombination der

<sup>7</sup> Die Spins befinden sich in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen.

Basisvektoren zum Gesamtspin  $|S = S_1 + S_2, m_s\rangle$  der beiden beteiligten paramagnetischen Zentren dargestellt werden [32]. Diese Basis setzt sich aus drei Triplettzuständen  $|T_1\rangle := |1, 1\rangle, |T_0\rangle := |1, 0\rangle, |T_{-1}\rangle := |1, -1\rangle$  und einem Singulettzustand  $|S\rangle := |0, 0\rangle$  zusammen. Bezeichnen  $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, |d\rangle$  die Orthonormalbasisvektoren zum Hamiltonoperator des betrachteten Prozesses, so lassen sich diese durch eine Basistransformation auf die Basisvektoren zum Gesamtspin zurückführen [56]:

$$\begin{aligned} |a\rangle &= |T_1\rangle \\ |b\rangle &= \cos\alpha |S\rangle + \sin\alpha |T_0\rangle \\ |c\rangle &= \cos\alpha |T_0\rangle - \sin\alpha |S\rangle \\ |d\rangle &= |T_{-1}\rangle \end{aligned} \quad (3.31)$$

Die Eigenfunktionen  $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, |d\rangle$  zum Hamiltonoperator (also  $\alpha$ ) hängen von der Stärke der verschiedenen magnetischen Wechselwirkungen ab. Im Grenzfall einer „starken“ Spin-Spin-Wechselwirkung gilt  $\alpha \ll 1$  und die Basisvektoren sind nahezu mit der Gesamtspinbasis identisch. In diesem Fall gibt es somit drei „spinverbotene“ und eine „spinerlaubte“ Konfiguration. Die Spin-Spin-Wechselwirkung verschiebt die Übergangsenergien zwischen den Zuständen gegen die der ESR-Übergänge der beiden isolierten Zentren. Bei genügend großer Wechselwirkungsenergie kann der Singulettzustand so weit energetisch abgesenkt sein, dass nur noch ESR-Übergänge zwischen den drei Triplettzuständen möglich sind [72]. Ein EDMR-Modell zur Beschreibung spinabhängiger Rekombination in der Basis (3.31) mit  $\alpha \ll 1$  wurde z.B. von Haberkorn und Dietz [32] und später von Mehring<sup>8</sup> entwickelt [38].

Im Grenzfall einer vernachlässigbaren Spin-Spin-Wechselwirkung entsprechen die Eigenfunktionen den Produkten der Eigenfunktionen der beiden isolierten Zentren. Es gilt  $\alpha \approx \pi/4$  bzw.  $\cos\alpha \approx 1/\sqrt{2}$  und man erhält die vier Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} |T_1\rangle &= \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\ |\tilde{S}_A\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{2}}(|T_0\rangle + |S\rangle) = \left|\frac{1}{2}, \frac{-1}{2}\right\rangle \\ |\tilde{S}_B\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{2}}(|T_0\rangle - |S\rangle) = \left|\frac{-1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\ |T_{-1}\rangle &= \left|\frac{-1}{2}, \frac{-1}{2}\right\rangle \end{aligned} \quad (3.32)$$

wobei die rechte Seite in Gl. (3.32) die Zustände in der Produktbasis der Einzelspins  $|m_{s_1}, m_{s_2}\rangle$  angibt. Die Übergangsrate (3.29) nimmt für die reinen Triplettzustände  $|T_1\rangle, |T_{-1}\rangle$  den Wert  $r_T$ , für die gemischten Zustände  $|\tilde{S}_A\rangle, |\tilde{S}_B\rangle$  in erster Näherung den Wert  $r_S/2$  an. In dieser Basis gibt es somit je zwei äquivalente spinerlaubte und spinverbotene Ausgangskonfigurationen. Anhand der beiden Grenzfälle für  $\alpha \ll 1$  und  $\alpha \approx \pi/4$  kann somit gesehen werden,

<sup>8</sup> Das Modell von Mehring ist bislang nicht publiziert, die wesentlichen Ergebnisse sind aber in dem Artikel von Eickelkamp et al. enthalten.



dass der zu erwartende EDMR-Effekt auch von der Eigenbasis des Hamiltonoperators zu dem betrachteten Prozess abhängt [32].

Die folgende Betrachtung beschränkt sich auf EDMR-Modelle zur Beschreibung spinabhängiger Rekombination. Es wird dabei vorausgesetzt, dass der spinabhängige Prozess der ratenbestimmende, dominierende Rekombinationsübergang ist. Für den EDMR-Effekt ist es dabei wesentlich, welcher Natur der Rekombinationsprozess ist. Im ersten Modell von Lepine wird der mikroskopische Prozess mit dem Einfang von Leitungselektronen in tiefe Störstellen identifiziert. Der Mechanismus wird als Stoßprozess mit dem Wirkungsquerschnitt  $\Sigma$  beschrieben [29]. Die Ausgangsspinkonfiguration ergibt sich statistisch aus der Polarisation der kollidierenden Partner im Magnetfeld. Damit wird implizit eine Basis nach Gl. (3.31) vorausgesetzt. Bezeichnet  $q$  die Elementarladung,  $\mu$  die Beweglichkeit,  $G$  die Generationsrate und  $\tau$  die Lebensdauer der die Photoleitfähigkeit  $\sigma_{ph}$  bestimmenden Ladungsträgersorte, so kann wegen  $\sigma_{ph} = q\mu G\tau$  der EDMR-Effekt als relative Änderung von  $\tau$  berechnet werden. In dem hier gewählten Formalismus ergibt sich die Lebensdauer nach Shockley-Read-Hall-Kinetik [73, 74] im Kleinsignalfall unter der Annahme  $r_T = 0$  zu:

$$\tau^{-1} = r_S \overline{\langle S|A \rangle^2}, \quad (3.33)$$

wobei  $\overline{\langle S|A \rangle^2}$  den statistischen Mittelwert über alle Spinkonfigurationen bei Kollision bezeichnet. Durch Vergleich mit der SRH-Kinetik kann  $r_S$  mit  $r_S = \Sigma_S v_{th} N_r$  identifiziert werden.  $\Sigma_S$  ist dabei der Einfangquerschnitt für die Rekombination in Singulettkonfiguration  $v_{th}$  die thermische Geschwindigkeit und  $N_r$  die Dichte der Rekombinationszentren. Einsetzen der vier möglichen Ausgangskonfigurationen für  $|A\rangle$  nach Gl. (3.32) liefert  $\langle S|\tilde{S}_{A,B}\rangle^2 = 1/2$  und  $\langle S|T_{1,-1}\rangle^2 = 0$ . Die Wahrscheinlichkeit  $w$  das kollidierende Paar im Zustand  $|\tilde{S}_A\rangle$  oder  $|\tilde{S}_B\rangle$  zu finden beträgt als Funktion der Polarisation  $P = (n_+ - n_-)/(n_+ + n_-)$  der Elektronen ( $P_n$ ) und Rekombinationszentren ( $P_r$ )

$$w = w(\tilde{S}_A) + w(\tilde{S}_B) = \frac{1}{2}(1 - P_n P_r). \quad (3.34)$$

Als Ergebnis folgt

$$\tau^{-1} = r_S \frac{1}{4}(1 - P_n P_r). \quad (3.35)$$

Im thermischen Gleichgewicht errechnet sich die Polarisation analog zur statischen Suszeptibilität

$$P = \frac{g\mu_B B_0}{k_B T} \quad (3.36)$$

Durch Sättigung der Elektronenspinresonanz ( $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ ) für einen der beiden Rekombinationspartner kann dessen Polarisation aufgehoben werden ( $P_{n,r} = 0$ ). Daraus errechnet sich die maximale, in diesem Modell zu erwartende Leitfähigkeitsänderung zu

$$\frac{\Delta\sigma_{ph}}{\sigma_{ph}} = \frac{\tau_{res} - \tau_0}{\tau_0} = \frac{\Delta\tau}{\tau} = -P_n P_r. \quad (3.37)$$

Dabei bezeichnet  $\tau_{res}$  die Lebensdauer nach Gl. (3.35) mit  $P_{n,r} = 0$  und  $\tau_0$  die Lebensdauer der Ladungsträger außerhalb der Resonanz. Bei  $T = 300$  K und  $B_0 = 350$  mT wird nach Gl. (3.36) eine maximale resonante Änderung des Photostromes von  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph} \approx -10^{-6}$  vorhergesagt. Die quadratische Abhängigkeit vom Magnetfeld und reziprok quadratische Abhängigkeit von der Temperatur wurde experimentell jedoch nicht bestätigt und insbesondere wurden wesentlich größere als die durch Gl. (3.37) vorausgesagten Signalamplituden gefunden. Dieser Widerspruch konnte erstmals von Kaplan, Solomon und Mott (KSM) durch den Vorschlag des sogenannten Paarmodells überwunden werden [30].

Wie das Lepine-Modell kann auch das KSM-Modell auf die Rekombination eines Spinpaares nach Gl. (3.29) zurückgeführt werden. Im KSM-Modell ist der Rekombinationsprozess jedoch grundsätzlich anderer Natur. Das Spinpaar der Ausgangskonfiguration besteht im KSM-Modell aus zwei gebundenen Zuständen. Im Gegensatz zum Lepine-Modell wirkt die Mikrowelle während der Lebensdauer des Spinpaares. Die Spinpolarisation von Ladungsträgern und Defekten bei Bildung eines Spinpaares wird im KSM-Modell vernachlässigt (dieser Effekt ist gerade die Grundlage des Lepine-Modells). In der Diskussion wird gezeigt, dass beide Effekte problemlos auch gemeinsam im Rahmen eines einfachen Ratenmodells berücksichtigt werden können.

Im Rahmen des KSM-Modells wird die maximale EDMR-Signalamplitude mit Hilfe eines Ratengleichungssystems berechnet. Die Ableitung des Ergebnisses soll hier mit Hilfe der Gl. (3.29) anhand der Annahmen des KSM-Modells skizziert werden. Danach wird jede mögliche Spinkonfiguration  $|A\rangle$  der Rekombinationspartner mit gleicher Rate  $f_A$  generiert.  $f_A$  ergibt sich dabei als Quotient aus der gesamten Paargenerationsrate  $f$  und der Zahl aller möglichen Spinkonfigurationen. Das Paar kann nach Bildung entweder spinabhängig rekombinieren oder dissoziieren. Die Dissoziationsrate einer Konfiguration ist als Produkt ihrer Besetzung  $N(|A\rangle)$  mit dem Ratenkoeffizienten  $d$  angesetzt. Die spinabhängige Rekombinationsrate eines Zustandes ergibt sich mit Gl. (3.29) und  $r_T = 0$  zu dem Produkt  $N(|A\rangle) \cdot r_S |\langle S|A\rangle|^2$ . Es wird die Einstellung eines stationären Zustandes für jede Spinkonfiguration gefordert:

$$0 = \dot{N}(|A\rangle) = f_A - N(|A\rangle) r_S |\langle S|A\rangle|^2 - d N(|A\rangle) \quad (3.38)$$

Die gesamte Rekombinationsrate  $R_0$  außerhalb der Resonanz wird durch Summation der Einzelraten  $N(|A\rangle) \cdot r_S |\langle S|A\rangle|^2$  über alle möglichen Ausgangskonfigurationen errechnet. Im KSM-Modell werden die möglichen Ausgangskonfigurationen nicht diskret als Eigenzustände zu einem Hamiltonoperator, sondern klassisch über den Winkel zwischen den Spins der beiden Rekombinationspartner eingeführt. Übersetzt man diese klassische Betrachtung in ein Kontinuum von Ausgangskonfigurationen, ausgedrückt als Linearkombination der Basisvektoren zur Gesamtspinbasis, so erhält man als mögliche Darstellung aller Ausgangszustände  $|A(\vartheta)\rangle$ :

$$|A(\vartheta)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\vartheta} |S\rangle + \sum_{i=-1}^1 \sqrt{1-\vartheta} |T_i\rangle \right) \text{ mit } \vartheta \in [0,1] \quad (3.39)$$

Der Faktor  $1/\sqrt{2}$  folgt aus der Normierung  $\int_0^1 \langle A|A \rangle d\vartheta \equiv 1$ . Das stationäre Gleichgewicht in Gl. (3.38) wird für infinitesimale Intervalle  $\delta\vartheta$  gefordert und die Summation über alle Einzelraten geht in ein Integral über. Der maximale Effekt einer resonanten Mikrowelleneinstrahlung besteht in einer gleichmäßigen Durchmischung aller Spinkonfigurationen ( $\vartheta = 1/2$  in Gl. (3.39)). Einsetzen von  $|A(\vartheta = 1/2)\rangle$  in Gl. (3.38) mit  $f_A = f$  liefert  $N_{res}$  und Multiplikation mit  $r_s \langle S|A(\vartheta = 1/2)\rangle^2$  die maximale Rekombinationsrate in Resonanz  $R_{res}$ . Die so berechneten Rekombinationsraten  $R_0$  und  $R_{res}$  entsprechen dem KSM-Ergebnis [30]:

$$R_0 = f \left[ 1 - 2 \frac{d}{r_s} \ln \left( \frac{1 + \frac{2d}{r_s}}{\frac{2d}{r_s}} \right) \right], \quad R_{res} = \frac{f}{1 + \frac{4d}{r_s}} \quad (3.40)$$

KSM geben den maximalen resonanten Effekt in der Form  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph} = -(R_{res} - R_0) / R_0 = -\Delta R / R$  an. Ein Widerspruch ergibt sich daraus, dass im stationären Zustand für einen dominanten Kanal  $R_{res} = R_0 = G$  gilt. Das Problem ist eine Folge der als konstant angenommenen Paargenerationsrate  $f$ . Es ist leicht zu lösen, indem die Ergebnisse in Gl. (3.40) durch  $f$  dividiert werden. Die erhaltenen Größen  $W_0 = R_0 / f$  und  $W_{res} = R_{res} / f$  geben die mittlere Rekombinationswahrscheinlichkeit eines Paares außer- bzw. innerhalb der Resonanz an. Wird wie beim Lepine-Modell monomolekulare Rekombination angenommen ( $R = n / \tau$ ) und weiter angesetzt, dass  $\tau \propto 1/W$  gilt, so erhält man für die resonante Leitfähigkeitsänderung

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta\tau}{\tau} = - \frac{\frac{\Delta W}{W}}{1 + \frac{\Delta W}{W}}. \quad (3.41)$$

Im KSM-Modell ist  $\Delta W / W$  ausschließlich eine Funktion des Verhältnisses von  $d$  und  $r_s$ . Dies impliziert, dass der Effekt unabhängig von Temperatur und Magnetfeld ist, wenn  $d$  und  $r_s$  als konstant angenommen werden. Der maximale Effekt  $\Delta W / W = 0.1$  ergibt sich für  $d / r_s = 0.3$ . Dieses Resultat ist eine Folge der klassischen Behandlung, bzw. der Beschreibung der Ausgangskonfiguration als kontinuierliche Mischung von Singulett und Triplettfunktionen (Gl. (3.39)). Hierdurch haben alle Ausgangszustände aufgrund ihres partiellen Singulettcharakters eine von Null verschiedene Rekombinationswahrscheinlichkeit. Daher rekombinieren für kleine  $d$  auch „triplettreiche“ Zustände innerhalb der Lebensdauer  $1/d$  des Paares ohne Einwirkung einer Spinresonanz, was zu der o.g. Beschränkung von  $\Delta W / W$  führt. In quantenmechanischer Behandlung [32] existieren nach Gl. (3.31) dagegen reine Triplettausgangskonfigurationen, deren Rekombinationswahrscheinlichkeit außerhalb der Resonanz für  $r_T = 0$  verschwindet. Damit ergibt sich im Grenzfall  $d \rightarrow 0$  ein maximaler Effekt bis zu  $\Delta W / W = 1$ , also nach Gl. (3.41) eine resonante Halbierung des Photostromes. Dies kann anschaulich leicht verstanden werden: Außerhalb der Resonanz rekombiniert nur

jedes zweite, innerhalb dagegen jedes erzeugte Spinpaar. Hierdurch wird die mittlere Lebensdauer der Ladungsträger in Resonanz gerade halbiert. Wird ein anderes Rekombinationsmodell (z.B. bimolekulare Rekombinationskinetik) angenommen, so ergeben sich bei gleichem  $\Delta W/W$  andere Signalamplituden.

Auf der Basis des KSM-Ansatzes wurden einige weitere Modelle entwickelt. Als wesentliche inhaltliche Erweiterung ist zunächst die quantenmechanische Formulierung des Problems zu nennen [32, 33, 37, 38], wodurch der maximale zu erwartende Effekt gegenüber dem KSM-Ansatz nochmals erhöht wird (s.o.). Eine Möglichkeit, Annahmen über das Rekombinationsmodell direkt in die Berechnung der EDMR-Signalamplituden einzubeziehen, ist die Aufstellung eines Ratengleichungssystems zur Bestimmung der resonanten und nichtresonanten Ladungsträgerkonzentration unter Einbezug der Bilanzgleichungen für die verschiedenen (quantenmechanischen) Ausgangsspinkonfigurationen. Ein solcher Ansatz wurde erstmals von Movaghar et al. verfolgt [31] und in späteren Modellen verbessert und erweitert [34, 36]. Eine weitere wichtige Erweiterung stellt die Einbeziehung von spontanen Spinumklappprozessen ( $T_1$ ) in die Berechnung der Signalamplituden dar [31, 34, 36-38]. Lips hat außerdem eine endliche Rekombinationswahrscheinlichkeit für Triplettkonfigurationen eingeführt [36]. Beide Effekte können die Rekombination außerhalb der Resonanz erhöhen und so die Signalamplitude reduzieren.

Im KSM-Modell wurde nur der Grenzfall sehr hoher Mikrowellenleistungen betrachtet. Daher ist es ein wichtiges Anliegen erweiterter Modelle, Sättigungsverhalten und Linienform der EDMR-Resonanzen zu beschreiben. Rong et. al haben erstmals darauf hingewiesen, dass das Sättigungsverhalten durch den Parameter  $d$  bestimmt sein kann [33]. Ein Ausdruck für die Sättigung des EDMR-Signals als Funktion der Spin-Relaxationszeit  $T_1$  und des Ratenkoeffizienten  $d$  wurde von Xiong und Miller angegeben [34]. Aus Ergebnissen von Mehring ist ein Ausdruck für die natürliche Linienbreite als Funktion der Ratenparameter abzuleiten [38]. In der Diskussion wird mit Hilfe eines Ratenmodells gezeigt, dass Linienform und Sättigungsverhalten mit Hilfe der aus ESR bekannten Ausdrücke (vgl. Gl. (3.20)-(3.26)) zu beschreiben sind, wenn die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  für den EDMR-Effekt neu definiert werden.

Die in dieser Arbeit beobachteten ODMR-Signale lassen in gleicher Weise verstehen, wie es hier für die EDMR beschrieben wurde, mit dem Unterschied, dass in ODMR die relative Änderung der Rekombinationsrate eines strahlenden Übergangs beobachtet wird.

# Kapitel 4: Experimentelle Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen widmen sich vor allem zwei grundsätzlichen Fragestellungen: Zum einen soll die Natur der in  $\mu\text{c-Si:H}$  detektierten paramagnetischen Zentren untersucht werden, mit dem Ziel, ein qualitatives Zustandsdichtediagramm für dieses Material zu entwerfen. Hierzu werden im ersten Teil dieses Kapitels Ergebnisse aus ESR-, EDMR- und Leitfähigkeitsmessungen vorgestellt. Zum anderen sollen paramagnetische Resonanzuntersuchungen dazu benutzt werden, Transport- und Rekombinationsmechanismen in  $\mu\text{c-Si:H}$  zu studieren. Hierzu wurden ESR-, EDMR-, ODMR- und Leitfähigkeitsmessungen an undotierten und dotierten Proben durchgeführt. Diese werden im zweiten Teil dieses Kapitels vorgestellt.

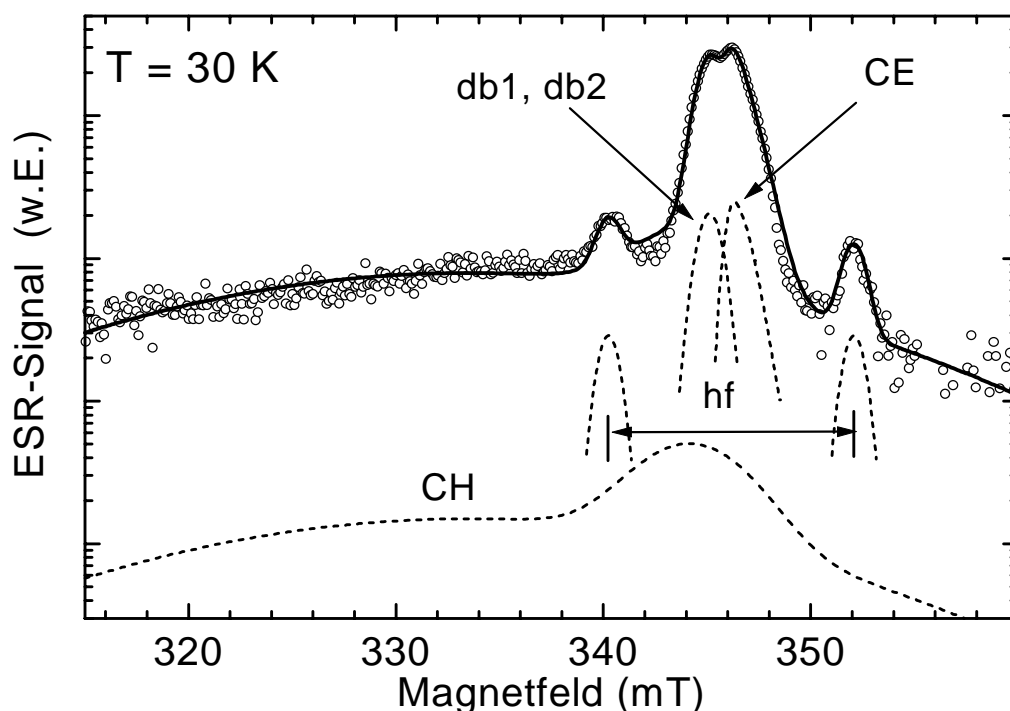
## 4.1 ESR-Messungen

Zunächst sollen die verschiedenen in mikrokristallinem Silizium gefundenen paramagnetischen Resonanzen anhand eines ESE-FS-Spektrums vorgestellt werden, in dem alle wesentlichen Strukturen vertreten sind. Abbildung 4.1 zeigt das Spektrum einer undotierten  $\mu\text{c-Si:H}$  Probe unter Belichtung. Die durchgezogene Kurve zeigt eine Anpassung des Spektrums. Dagegen versetzt sind die zur Anpassung benötigten Linien eingezeichnet. Die dominante Struktur um 346 mT beinhaltet drei Resonanzen, db1, db2 und CE. Die Linien db1 und db2 werden dangling bond Defekten zugeschrieben [75]<sup>9</sup>. In Dunkelspektren n-leitender Proben wird außerdem die CE-Resonanz gefunden [14, 17]. Form,  $g$ -Wert und Halbwertsbreite dieser Linie hängen von der Probendotierung und der Messtemperatur ab. Die Linienform wurde in dieser Arbeit als Summe aus einer Voigt- und einer asymmetrischen Linienform angepasst. Die expliziten Ausdrücke für die Linienformen sind im Anhang der Arbeit angegeben. Da die db1-, db2- und CE-Resonanz innerhalb der Spektren so eng benachbart sind, dass es zu einer Überlappung der einzelnen Linien kommt, ist eine sinnvolle Anpassung mit drei Linien und freien Parametern nicht möglich. Wie weiter unten gezeigt wird, treten jedoch Spektren auf, in denen die db1- oder db2-Linie den dominanten Beitrag liefert. Aus solchen Spektren wurden die Linienparameter der db1- und db2-Linie bestimmt. Diese Linienparameter konnten für die Anpassung aller ESE-FS-Spektren (hell & dunkel) einer Serie von dotierten und undotierten Proben (PU1, PU2, PB1, PB2, PP1, PP2) beibehalten werden.

Als dritte Struktur wird ein Paar von Hyperfeinlinien (hf) beobachtet, welches durch zwei gaußförmige Linien gleicher Breite und Amplitude angepasst wurde. Dieses Signal mit einer Hyperfeinkopplungskonstante  $A \approx 11$  mT wird in der Literatur dem hyperfeinaufgespaltenen

---

<sup>9</sup> Die Zuordnung der db2-Resonanz zu einem dangling bond Defekt ist nicht abgesichert, aber plausibel, wie in der Diskussion gezeigt wird. Aus Gründen der einfacheren Lesbarkeit wird die db2-Linie im folgenden trotz dieser Unsicherheit als dangling bond Defekt bezeichnet.



**Abbildung 4.1:** ESE-FS-Spektrum der Probe PU1 unter Belichtung. Das Spektrum kann als Überlagerung von fünf Signalen verstanden werden (—). Die zur Anpassung verwendeten Linienformen sind zur Verdeutlichung auf der logarithmischen Skala versetzt dargestellt (---).

Signal von Elektronen auf  $^{31}\text{P}$ -Donatorplätzen zugeschrieben [16, 51, 76]. Schließlich wird eine sehr breite Resonanz detektiert, welche in ESR-Messungen bislang nur in bordotierten Proben beobachtet wurde [51, 53]. Das Signal, welches im folgenden als CH-Resonanz bezeichnet wird, ist asymmetrisch und wurde als Überlagerung zweier gaußförmiger Linien angepasst. Da dies die Linienform nicht genau beschreibt, können, wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, geringe Abweichungen zwischen Anpassung und gemessenem Spektrum resultieren. Für einen Vergleich der Flächen unter den Resonanzen sind solche Abweichungen jedoch von geringer Bedeutung.

Mit den oben beschriebenen Signalen können alle Hell- und Dunkelspektren einer Serie dotierter und undotierter Proben (PU1, PU2, PB1, PB2, BB3, PP1, PP2) angepasst werden. Tabelle 4.1 zeigt als Zusammenfassung eine Übersicht über die Linienparameter, die zur Anpassung aller Spektren verwendet wurden. In Klammern angegebene Werte repräsentieren die Schwankungsbreite der letzten angegebenen Stelle, welche auf die Messunsicherheit zurückzuführen ist. Im Falle der CE-Resonanz ist die Variation der Anpassungsparameter hingegen nicht auf einen statistischen Fehler, sondern auf eine systematische Abhängigkeit von der

Linie	db1	db2	CH		CE	Hf
g-Wert	2.0052(2)	2.0043(2)	2.065-2.08	2.0095-2.0105	1.9979-1.9987	1.9979-1.999
Form	Gauß	Gauß	Gauß	Gauß	Asym.+Voigt	Gauß
$\Delta H_{1/2}$ (mT)	1.32(3)	0.80(1)	22.5-25.0	4.0-6.0	1.0-2.1	1.5-2.5
A						11.5-13.0

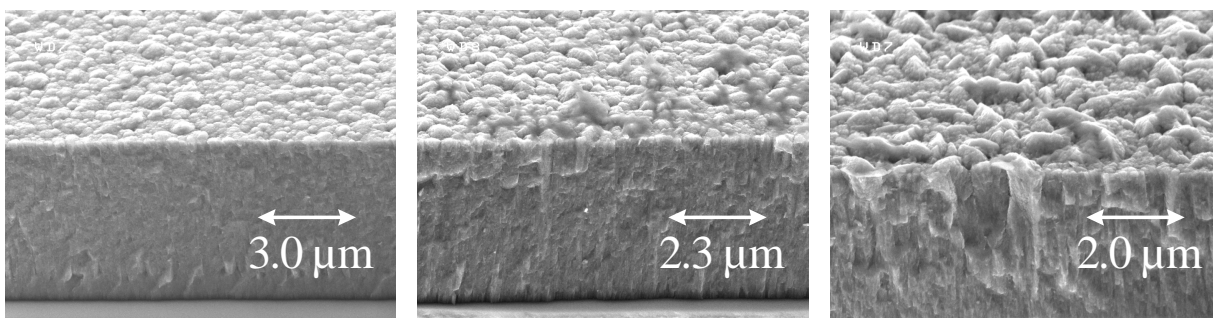
**Tabelle 4.1:** Übersicht der zur Anpassung der ESE-FS-Spektren verwendeten Parameter (T = 30 K).

Dotierung der untersuchten Probe zurückzuführen. Im Falle der CH- und der hf-Linien ist aufgrund des Signal/Rausch Verhältnisses nicht zu entscheiden, ob die Anpassungsparameter systematisch von der Dotierung der Proben abhängen.

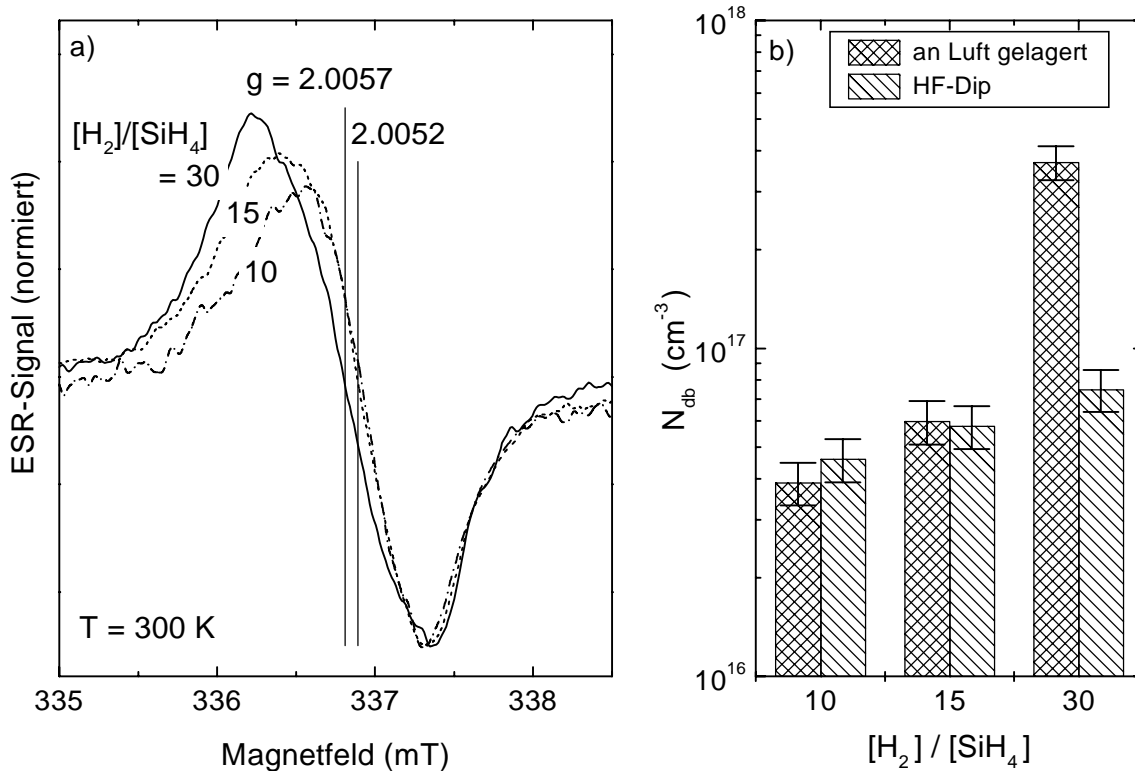
Die systematische Untersuchung paramagnetischer Defekte in dünnen Filmen kann durch die Existenz von Oberflächendefekten erheblich erschwert werden. Diese Frage ist insbesondere für  $\mu\text{c-Si:H}$  aufgrund der teilweise erheblichen Porosität der Filme von besonderer Bedeutung. Um den Einfluss von Oberflächendefekten auf die ESR-Spektren zu studieren, wurden drei in Hot-Wire-Deposition hergestellte Filme (HU3, HU2, HU1) untersucht, die bei unterschiedlicher Wasserstoffverdünnung ( $[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4] = 10, 15, 30$ ) abgeschieden worden sind. Mit zunehmender Wasserstoffverdünnung weisen die Filme eine steigende Porosität (Abbildung 4.2) und nach der Auswertung von Ramanspektren eine steigende Kristallinität (HU3: 53 %, HU2: 64 %, HU1: 73 %) auf.

Abbildung 4.3a zeigt ESR Spektren ( $T = 300 \text{ K}$ ) der drei an Luft gelagerten Filme in der für cw-ESR Messungen üblichen Auftragung der ersten Ableitung des Absorptionssignals. Die Intensität ist zum besseren Vergleich auf die Hochfeldflanke normiert. Auffällig ist, dass die unter größter Wasserstoffverdünnung präparierte und poröseste Probe HU1 einen  $g$ -Wert von  $g = 2.0057$  aufweist, der signifikant von den beiden in Tabelle 4.1 angegebenen  $g$ -Werten des db1- und db2-Zentrums differiert.

Von Oberflächen kristalliner Siliziumwafer ist bekannt, dass durch eine Behandlung mit verdünnter Flusssäure (HF-dip) Oberflächendefekte durch Absättigung offener Bindungen mit Wasserstoff effektiv passiviert werden können [77]. Werden alle drei Proben einer solchen Behandlung unterzogen, so reduziert sich nur die Spindichte der porösen Probe HU1 durch die Oberflächenpassivierung um den Faktor 5 (Abb. 4.3b), während die anderen Proben unempfindlich reagieren. Es lässt sich so die These formulieren, dass Defekte mit  $g \approx 2.006$  durch einen HF-Dip passivierbar und damit der Oberfläche zuzuordnen sind, während die Signale mit  $g \leq 2.0052$  Volumendefekten zugeschrieben werden müssen. Nach dieser These sollte der  $g$ -Wert in Probe HU1 nach der Passivierung zu einem kleineren Wert verschoben sein. Leider war dies nicht zu überprüfen, da eine Oberflächenpassivierung durch Wasserstoffterminierung an Luft nur etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde stabil ist [77]. Innerhalb dieser Messzeit



**Abbildung 4.2:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchkanten der Proben HU3, HU2 und HU1 (v.l.n.r.).



**Abbildung 4.3:** (a) ESR-Spektren (normiert auf die Hochfeldflanke) dreier undotierter Filme unterschiedlicher Kristallinität und Porosität. (b) Defektdichten dieser Filme vor und nach Oberflächenpassivierung. Details siehe Text.

war aufgrund des schlechten Signal/Rausch Verhältnisses leider keine hinreichend genaue  $g$ -Wert Bestimmung möglich. In den Spektren der weiteren in diesem Kapitel betrachteten Proben war eine Verschiebung der db-Resonanzen zu  $g > 2.0052$  nicht zu beobachten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Messsignale auf Volumeneigenschaften der Proben zurückzuführen sind.

#### 4.1.1 Die db1- und db2-Resonanz

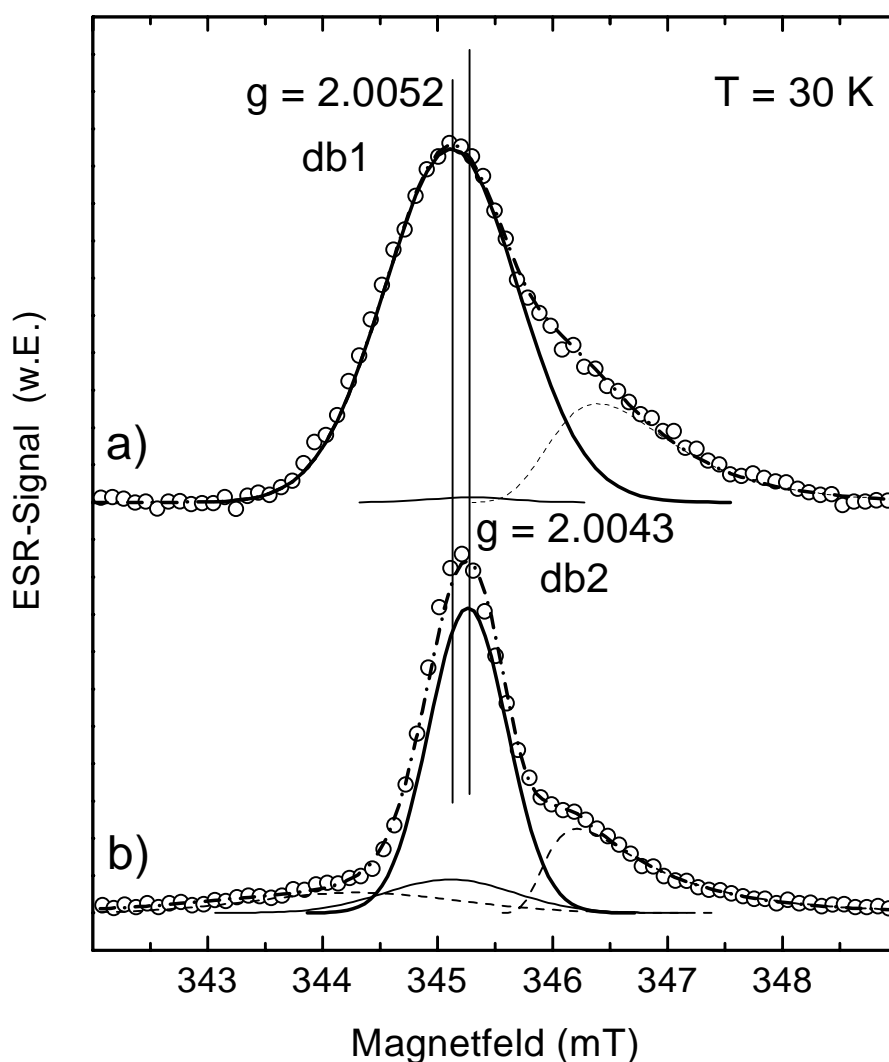
Die prominenteste der in  $\mu\text{c-Si:H}$  Filmen detektierten paramagnetischen Resonanzen ist die db-Linie bei  $g \approx 2.005$  [13, 14], welche einfach besetzten offenen Siliziumbindungen (dangling bonds) zugeschrieben wird. Die Spindichte  $N_{db}$  kann bei „guten“ Filmen einen Wert  $N_{db} < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  annehmen. Das Signal ist als eine Superposition zweier gaußförmiger Teilresonanzen (db1, db2) anpassbar [75].

Die Linienparameter der beiden db-Resonanzen können mit Hilfe von ESE-FS-Spektren ermittelt werden, welche entweder die db1- oder die db2-Resonanz als dominante Struktur enthalten. Abbildung 4.4a zeigt das Dunkelspektrum der undotierten Probe PU1. Die db-Resonanz kann hierbei gut als db1-Linie durch eine Gaußkurve ( $\Delta H_{1/2} = 1.3 \text{ mT}$ ) angepasst werden. Die Verbreiterung der Hochfeldflanke wird durch die CE-Resonanz verursacht. Abbil-

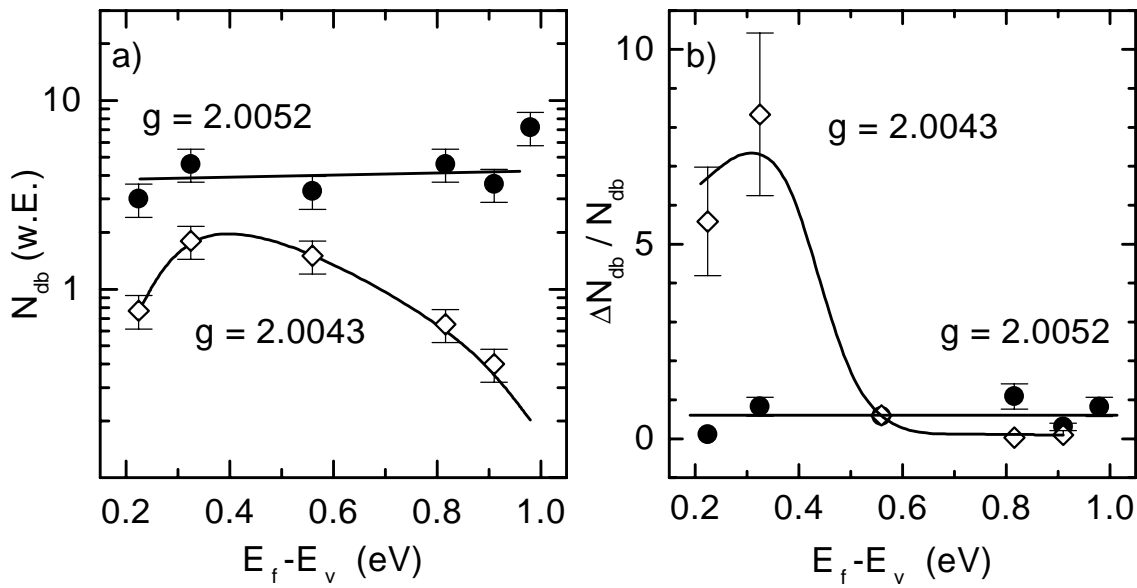


dung 4.4b) beinhaltet das lichtinduzierte Signal der Probe PB2, d.h. die Differenz aus den Spektren mit und ohne Belichtung. In diesem Fall dominiert das db2-Zentrum und die Linienbreite der zur Anpassung verwendeten Gaußkurve wird zu  $\Delta H_{1/2} = 0.8$  mT bestimmt.

Da die Besetzung paramagnetischer Defekte innerhalb der Bandlücke durch die relative Lage des Ferminiveaus zur Energie des Defekts bestimmt wird, hängt die in ESR detektierte Dichte der paramagnetischen Zentren von der Dotierung der Probe ab. Unter der Voraussetzung, dass bei Dotierung die Konzentration des untersuchten Defekts unverändert bleibt, können so Erkenntnisse über energetische Lage, energetische Verteilung und Korrelationsenergie des untersuchten Zentrums gewonnen werden. Die db-Spindichte (db1 + db2) der hier untersuchten Proben (PU2, PP1, PP2, PB1, PB2, PB3) wurde mit cw-ESR Messungen bei  $T = 300$  K zu  $N_{db} = 5 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt, wobei keine systematische Abhängigkeit von der Dotierung gefunden wurde. Die in Abbildung 4.5 gezeigten Signalintensitäten wurden aus der Anpassung von ESE-FS-Spektren gewonnen. Sie sind proportional zur Spindichte der Zent-



**Abbildung 4.4:** ESE-FS-Spektren (O) mit dominantem db1- (a) bzw. db2-Anteil (b). Die Linien zeigen eine Anpassung der Spektren (----) als Superposition von gaußförmigen db-Resonanzen (—), sowie CE- und CH-Beiträgen (---). Details siehe Text.



**Abbildung 4.5:** Bei  $T = 30$  K gemessene Spindichte  $N_{db}$  der db1- und db2-Resonanz (a) und relative Änderung  $\Delta N_{db}/N_{db}$  bei Belichtung (b), aufgetragen gegen  $E_f - E_v$  (300 K). Durchgezogene Linien dienen der besseren Orientierung.

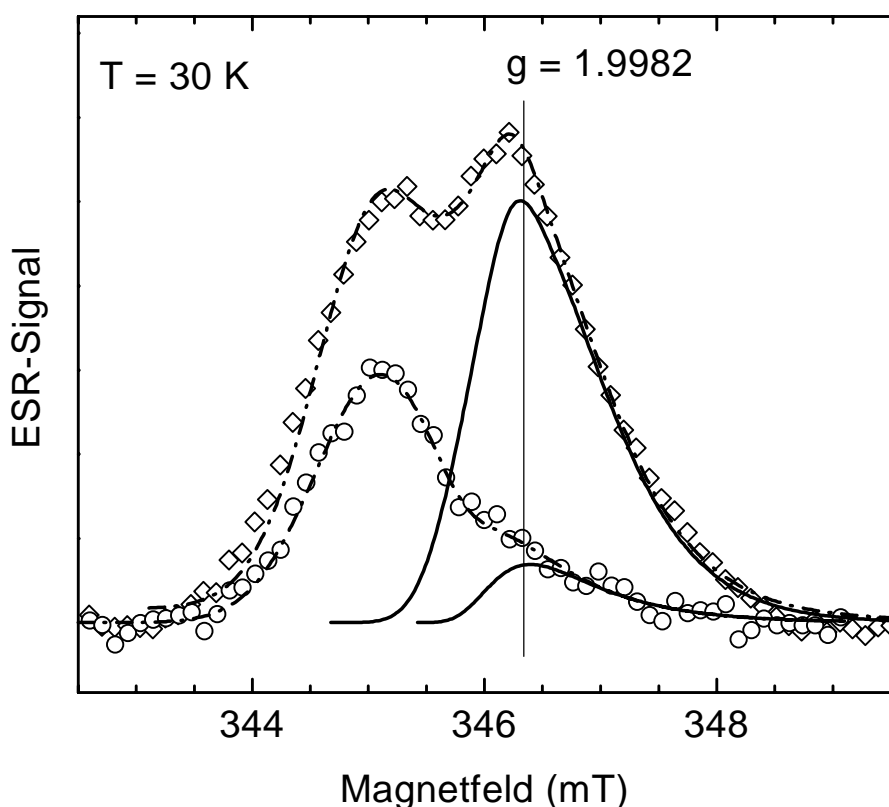
ren. Allerdings hängt der Proportionalitätsfaktor, wie in Kapitel 3.4.2 dargelegt wurde, individuell von dem detektierten Zentrum ab. Daher wird die aus Pulsmessungen ermittelte Spindichte nur in willkürlichen Einheiten angegeben. In Abbildung 4.5 sind die Ergebnisse über der Lage des Ferminiveaus  $E_f - E_v$  bei  $T = 300$  K aufgetragen (vgl. Tabelle 2.1-2.3). Bei dieser Auftragung wird die Verschiebung des Ferminiveaus mit der Temperatur vernachlässigt.  $E_f(T = 30$  K) ist für  $\mu\text{-Si:H}$  jedoch nicht trivial zu errechnen. Eine Abschätzung wird in der Diskussion mit Hilfe von Messdaten aus Hall-Effekt und Thermokraft-Messungen [42] an identisch präparierten Proben erfolgen. Für eine erste qualitative Analyse der Messdaten ist die in Abbildung 4.5 gewählte Auftragung ausreichend. Im untersuchten Dotierungsbereich wird für das db1-Zentrum eine nahezu konstante Spindichte gefunden (Abb. 4.5a). Ebenso ist keine Abhängigkeit der relativen Veränderung der db1-Spindichte bei Belichtung von der Lage der Fermienergie im thermischen Gleichgewicht zu erkennen (Abb. 4.5b).

Der Defekt db2 bei  $g = 2.0043$  zeigt hingegen ein Maximum der Spindichte im schwach B-dotierten Bereich. Aus Abbildung 4.5a ist somit abzulesen, dass der db2-Defekt in der unteren Hälfte der Bandlücke lokalisiert ist und im Vergleich zum db1-Zentrum eine schmalere Verteilungsbreite besitzt. In Übereinstimmung hiermit wird eine maximale Umbesetzung des db2-Defekts durch Belichtung für p-leitende Proben gefunden. Müller findet hingegen, dass die db2-Defektdichte in etwa in der Bandmitte zentriert ist [78]. Im Kapitel 5.1.1 werden diese beiden Defekte hinsichtlich ihrer energetischen Lage, Verteilungsbreite und Korrelationsenergie diskutiert.

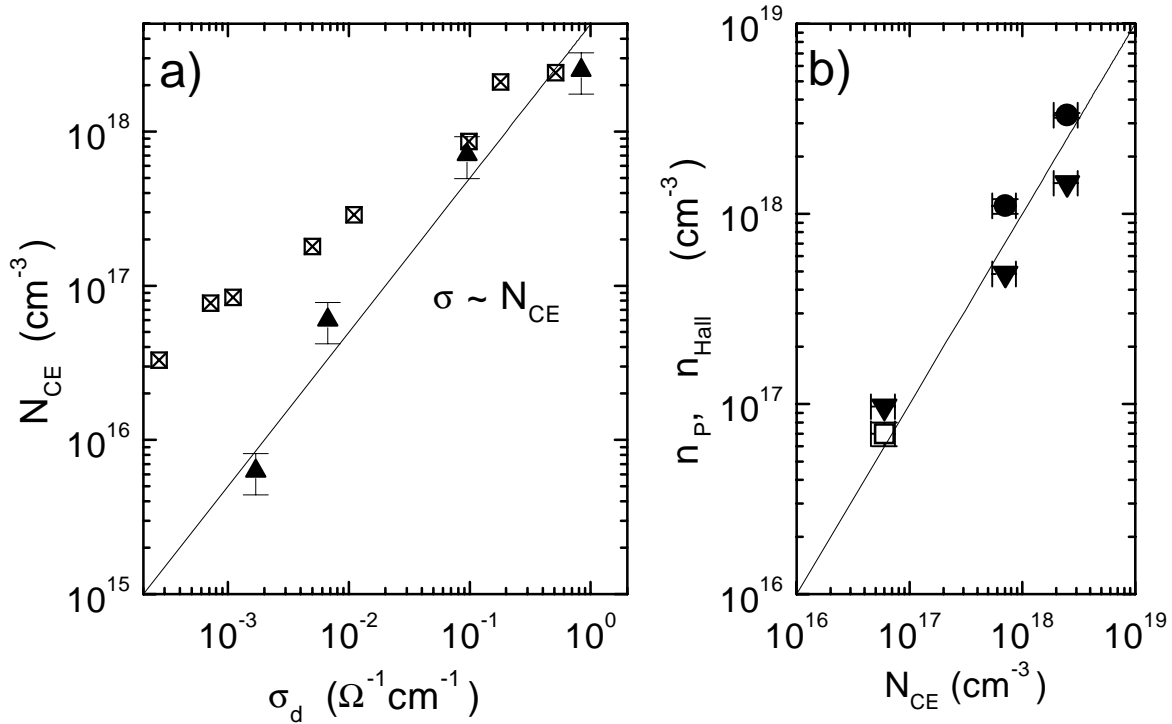
### 4.1.2 Die CE-Resonanz

In n-leitenden Proben [14, 17] und unter optischer Anregung [79] wird in  $\mu\text{c-Si:H}$  eine weitere Resonanz auf der Hochfeldseite der db-Signale detektiert, das CE-Zentrum. Die mikroskopische Zuordnung des CE-Zentrums ist bislang noch umstritten. Als möglicher Ursprung dieser Resonanz wurden in der Literatur Elektronen im Leitungsband [14, 17] und Elektronen in flachen Zuständen, wie geclusterten P-Donatorzentren [21], Ausläuferzuständen des Leitungsbandes (Tails) [18] oder verunreinigungsinduzierten flachen Donatorzuständen [19] vorgeschlagen. Die Diskussion wird zeigen, dass eine plausible Erklärung der Messergebnisse möglich ist, wenn das Signal intrinsischen Tailzuständen an Kristallit- und Kolumnengrenzen und (für Dotierungen  $n_P > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) Elektronen auf P-Donatorzuständen und im P-Donator-Störband zugeschrieben wird.

Die Linienform (asymmetrisch bis lorentzförmig), der  $g$ -Wert ( $g = 1.9965 - 1.999$ ) und die Halbwertsbreite ( $\Delta H_{1/2} > 1 \text{ mT}$ ) dieser Resonanz hängen i. Allg. von Dotierung und Temperatur der untersuchten Probe ab [16]. In Abbildung 4.6 ist eine Anpassung an das Dunkelspektrum einer undotierten Probe (O), sowie das bei Belichtung gemessene Signal ( $\diamond$ ) eingetragen. Es ist klar zu erkennen, dass das CE-Signal in LESR (Lichtinduzierte ESR) deutlich erhöht wird. Da eine Zuordnung der CE-Linie auf Grundlage des  $g$ -Wertes allein nicht mög-



**Abbildung 4.6:** ESE-FS-Spektrum der Probe PU1 bei  $T = 30 \text{ K}$ . (O) Dunkelspektrum und Spektrum bei Belichtung ( $\diamond$ ). Anpassung der Spektren (-----) als Superposition von db1- (nicht gezeigt) und CE-Signal (—).



**Abbildung 4.7:** (a)  $N_{CE}(T = 30 \text{ K})$  aufgetragen gegen  $\sigma_d$  (300 K). Die durchgezogene Linie veranschaulicht die Proportionalität  $N_{CE} \propto \sigma$ . (b) Phosphorkonzentration  $n_P$ , aus SIMS (●) bzw. gemäß der Gasphasendotierung (▼) und Trägerkonzentration  $n_{Hall}$  (300 K) (□, [42]) als Funktion von  $N_{CE}$  ( $T = 30 \text{ K}$ ). Die durchgezogene Linie veranschaulicht die Identität  $n_P, n_{Hall} = N_{CE}$ .

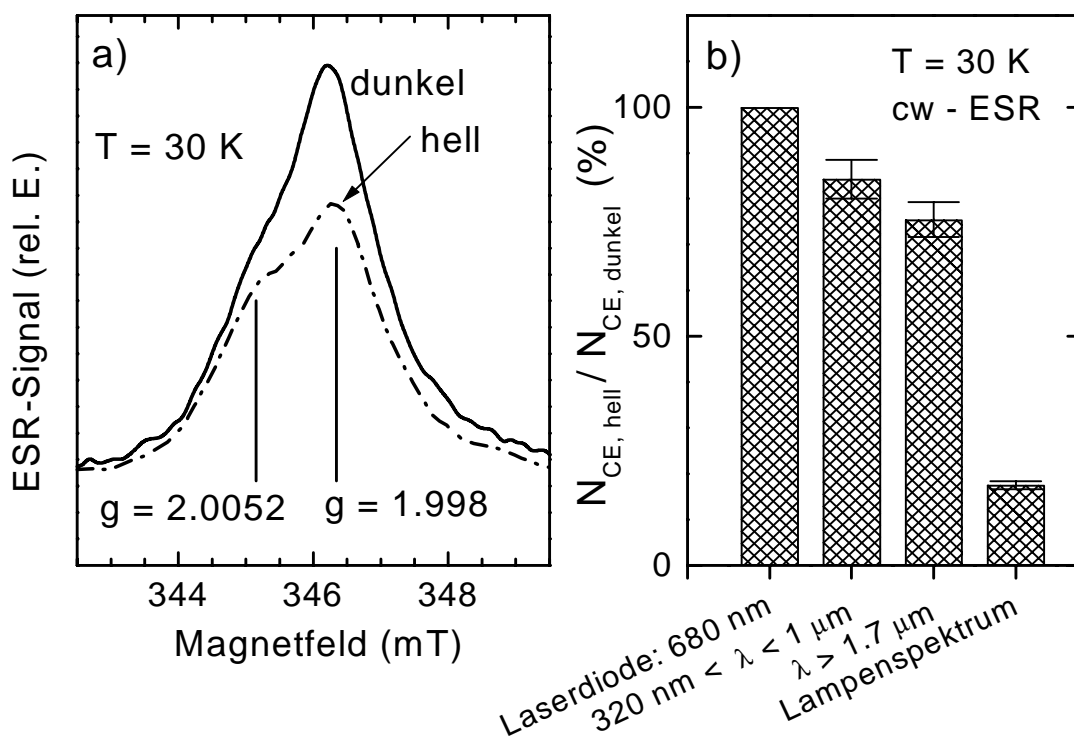
lich ist, wird im folgenden das Verhalten der Resonanz bei Variation der Parameter Dotierung, Temperatur und Belichtung untersucht.

#### 4.1.2.1 Schwach dotierte Filme ( $n_P < 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )

In Abbildung 4.7a ist die bei  $T = 30 \text{ K}$  in cw-ESR gemessene Spindichte der CE-Resonanz  $N_{CE}$  gegen die bei Raumtemperatur gemessene Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$  undotierter und phosphordotierter Proben aufgetragen. Demnach gilt  $\sigma_d \propto N_{CE}$ . In Abbildung 4.7b ist die bei  $T = 30 \text{ K}$  gemessene CE-Spindichte gegen die Phosphorkonzentration aufgetragen, die zum einen aus der Mischung der Dotiergase<sup>10</sup> errechnet und zum anderen mit SIMS<sup>11</sup> gemessen wurde. Für eine weitere Probe ist die Elektronendichte bei  $T = 300 \text{ K}$  (Hallmessung an einer identischen Probe [42])  $N_{CE}$  gegenübergestellt. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Müller et al. [16] wird im Rahmen der Messgenauigkeit die Identität  $N_{CE}(30 \text{ K}) = n_P = n_{Hall}(300 \text{ K})$  gefunden. Für die Leitfähigkeit wurde von Müller et al. keine lineare Korrelation  $\sigma_d \propto N_{CE}$ , sondern ein überproportionaler Anstieg von  $\sigma_d$  mit  $N_{CE}$  gefunden. Dies kann verstanden werden, wenn in den von Müller et al. untersuchten Proben die

<sup>10</sup> Es wurde angenommen, dass Phosphor und Silizium mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus der Gasphase in die Schicht eingebaut werden.

<sup>11</sup> Sekundärionen-Massen-Spektrometrie



**Abbildung 4.8:** (a) ESE-FS Dunkel- und Hellsignal (Standardbeleuchtung) für Probe PP1. (b) Verhältnis von Hell- und Dunkelspindichte bei veränderter spektraler Anregung (Probe PP1, cw-Messung). Details siehe Text.

Beweglichkeit eine Funktion der Dotierung ist. In den hier untersuchten Proben hängt die Beweglichkeit bei  $T = 300$  K hingegen nicht von der Dotierung ab, und es wird ein Wert um  $\mu = 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  gefunden [42]. Das wichtige, übereinstimmende Ergebnis beider Untersuchungen ist, dass alle durch Dotierung eingebrachten Elektronen bei tiefen Temperaturen in der CE-Resonanz detektiert werden und bei  $T = 300$  K zum Transport beitragen ( $N_{CE}(30 \text{ K}) = n_{Hall}(300 \text{ K})$ ). Damit kommen nur flache Zustände und freie Elektronen als Ursprung der CE-Resonanz in Betracht.

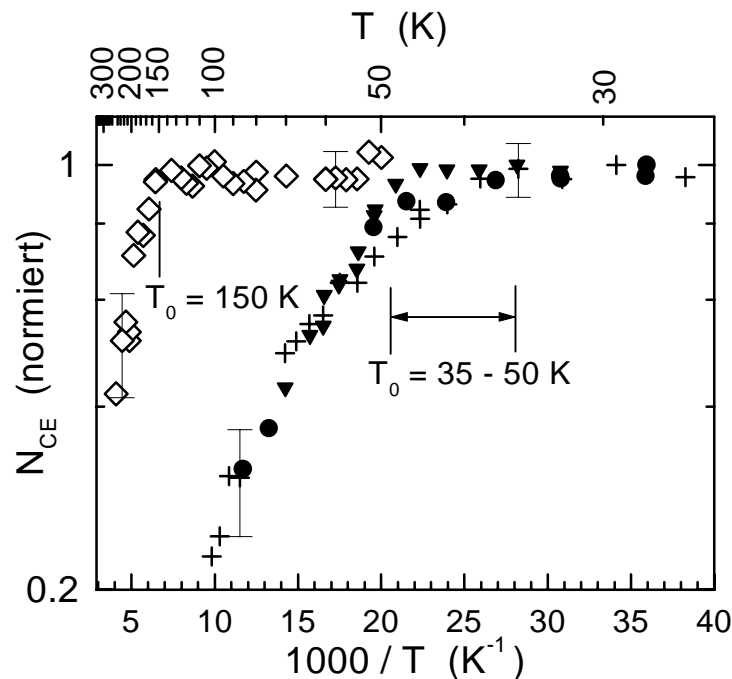
Es stellt sich also die Frage, ob in ESR zwischen diesen beiden unterschieden werden kann. Ein Zugang ergibt sich aus einem LESR Experiment. Im Gegensatz zu Abb. 4.6 zeigt Abbildung 4.8a, dass die CE-Spindichte in Proben mit  $N_{CE} \geq 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei Belichtung auch reduziert werden kann<sup>12</sup>. In Abbildung 4.8b ist die in cw-ESR gemessene Signalamplitude für verschiedene Anregungsbedingungen, normiert auf den thermischen Gleichgewichtswert dargestellt. Bei Belichtung mit einer Laserdiode ( $\lambda = 680 \text{ nm}$ , 24 mW) ist keine Veränderung der Signalamplitude gegenüber dem thermischen Gleichgewichtswert detektierbar. Erfolgt die Belichtung mit der Halogenlampe, so hängt das Ergebnis davon ab, welcher Spektralbereich des Lampenspektrums verwendet wird. Bei Standardbelichtung ( $320 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$ ) wird

<sup>12</sup> Der Wert gibt die minimale Konzentration an, für die der Effekt in dieser Arbeit beobachtet wurde. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Effekt auch bei kleineren Konzentrationen beobachtet werden kann. Ein Artefakt aufgrund der Puls-Detektion kann durch eine vergleichende cw-ESR Messung ausgeschlossen werden. Ein Artefakt aufgrund einer Temperaturerhöhung durch die Belichtung kann durch eine Vergleichsmessung an einer Kohleprobe ebenfalls ausgeschlossen werden.

die Resonanz auf 85 % des Dunkelwertes reduziert. Wird nur der Infrarotanteil mit  $\lambda > 1.7 \mu\text{m}$  (Germaniumfilter) verwendet, so wird die Spindichte bei Belichtung auf 75 % erniedrigt und das volle Lampenspektrum reduziert den Wert auf 17 % der Dunkelspindichte. Eine quantitative Auswertung würde eine Kalibration der Photonenflussdichten erfordern, dennoch zeigt das Ergebnis, dass der Quenchingeffekt vor allem auf Photonen mit  $h\nu < E_g$  zurückzuführen ist. Nach Abschalten der Belichtung erfolgt die Rückkehr zur Dunkelspindichte mit einer Zeitkonstanten  $\tau < 500 \text{ ms}$ . Für die Interpretation des Quenchingeffektes ergeben sich zwei Möglichkeiten: Einerseits ist vorstellbar, dass CE-Elektronen durch Belichtung in Zustände einer gestörten / amorphen Phase angeregt werden, und daher nicht detektiert werden (vgl. [75]). Andererseits kann das Ergebnis aber auch als Hinweis darauf verstanden werden, dass Elektronen im Leitungsband nicht zur CE-Resonanz beitragen. In diesem Bild führt die IR-Belichtung zur Anregung von Elektronen aus flachen Zuständen in Leitungsbandzustände und damit zur Reduktion der stationären Besetzung lokalisierter CE-Zentren. Diese Verminderung wird als Quenching des ESR-Signals beobachtet.

Für undotierte Proben wird dagegen eine Erhöhung der Resonanz bei Belichtung gefunden (Abbildung 4.6, [75]). Es stellt sich die Frage, ob diese lichtinduzierten CE-Zustände freien Elektronen zuzuordnen sind. In Kapitel 4.2.2 wird gezeigt, dass dies nicht der Fall ist und das lichtinduzierte Signal auf lokalisierte Zustände zurückzuführen ist.

Müller et al. [21] argumentieren dagegen, dass Elektronen im Leitungsband von  $\mu\text{c-Si:H}$  zum CE-Signal beitragen. Die Argumentation stützt sich im wesentlichen darauf, dass in den von ihnen untersuchten Proben die Spindichte  $N_{CE}$  im Rahmen der Messgenauigkeit temperatur-



**Abbildung 4.9:** Temperaturabhängigkeit von  $N_{CE}$  für einige undotierter Filme:  $\blacktriangledown$  HU1,  $\bullet$  HU2,  $+$  HU3,  $\diamond$  EU1

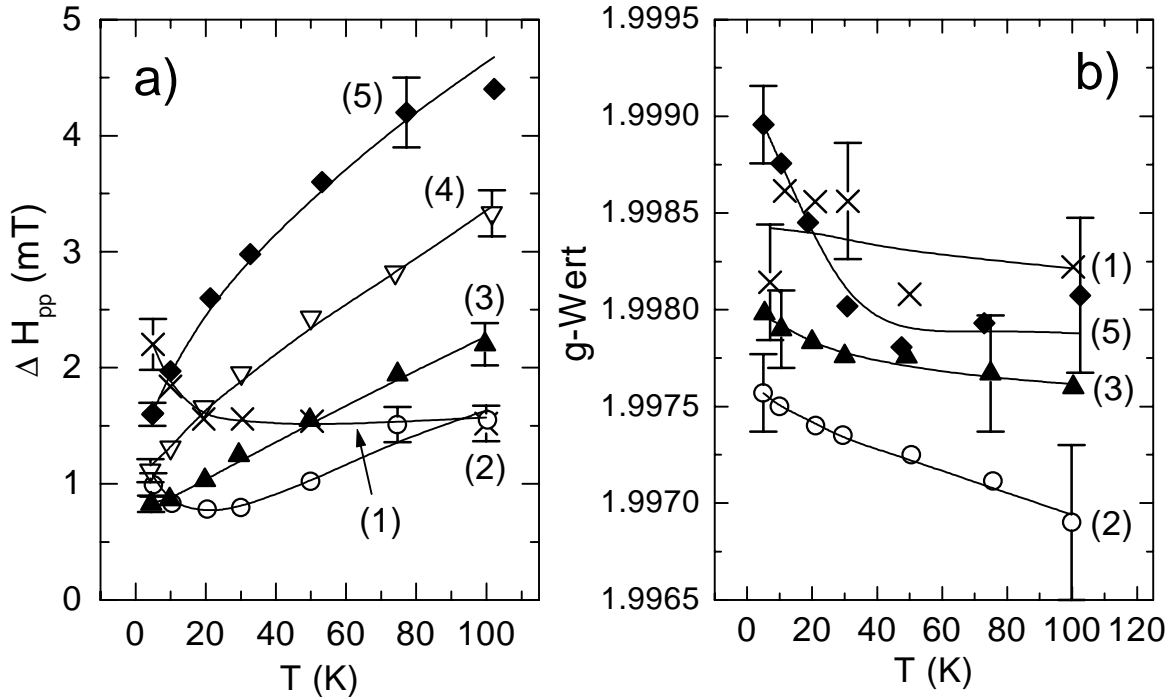
unabhängig ist. Abbildung 4.9 zeigt, dass im Rahmen dieser Arbeit ein abweichendes Ergebnis gefunden wird [19]. Verglichen werden vier undotierte Filme, von denen drei aus Hot-Wire-Deposition (HU1-3) stammen und ein Film mittels ECR-CVD (EU1) deponiert wurde. Die dangling bond Defektdichte der Filme betrug  $N_{db} = 4 - 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Alle vier Proben weisen bis zu einer Temperatur  $T_0$  eine konstante Spindichte auf. Oberhalb der Temperatur  $T_0$ , die von den Depositionsbedingungen, bzw. Probeneigenschaften abhängt, fällt die Spindichte deutlich ab. Eine mit steigender Temperatur abfallende Spindichte wurde auch von Kondo et al. gefunden [18]. Erst jüngere Messungen der Jülicher Gruppe bestätigen, dass auch im Falle der dort präparierten und untersuchten Proben die Spindichte bei Raumtemperatur bis zu einem Faktor drei gegenüber dem Wert bei tiefen Temperaturen absinken kann [128]. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die CE-Zentren mit steigender Temperatur thermisch entvölkert werden können und Elektronen im Leitungsband nicht detektiert werden.

#### 4.1.2.2 Hochdotierte Filme

Der folgende Absatz widmet sich der Frage, welchen Einfluss sehr hohe Dotierungen von  $\mu\text{-Si:H}$  auf Linienform,  $g$ -Wert und Intensität des CE-Signals haben. Die mittels Hallmessungen bestimmten Ladungsträgerkonzentrationen der hochdotierten Filme liegen bei Raumtemperatur zwischen  $n = 1.9 \cdot 10^{18}$  und  $1.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Um Artefakte aufgrund des Skin-Effektes zu vermeiden, wurden die Messungen an dünnen Filmen auf Quarzsubstraten durchgeführt. Details zu den Proben sind der Tabelle 2.2 zu entnehmen.

In Abbildung 4.10 sind für mehrere der Proben die aus den ESR-Messungen bestimmten Linienbreiten und  $g$ -Werte dargestellt. Die CE-Resonanz kann für alle Dotierungen und Temperaturen gut durch eine Lorentzlinie angepasst werden. Sieht man von der Probe mit der kleinsten Dotierung ab, so steigen die Linienbreiten (Abb. 4.10a) oberhalb  $T = 40 \text{ K}$  stark an. Ähnliches finden Müller et al. für kleinere Dotierungen [16]. Für  $n > 1.9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $T > 10 \text{ K}$  wächst zudem die Linienbreite bei fester Temperatur mit steigender Ladungsträgerkonzentration. In Übereinstimmung mit Ref. [16] fallen die  $g$ -Werte mit steigender Temperatur ab (Abb. 4.10b). Die Abhängigkeit des  $g$ -Werts und der Linienbreite von Temperatur und Dotierung kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen können sie einen Hinweis auf den Beitrag unterschiedlicher Zentren zur Resonanz liefern (Gl. (3.7)), zum anderen können  $g$ -Wert und Linienbreite, wie im Fall von Leitungselektronen, auch durch elektronische Streuprozesse beeinflusst werden (Gl. (3.17)).

Im folgenden wird zunächst die Abhängigkeit der Linienbreite bei  $T = 5 \text{ K}$  von der Dotierung untersucht, um der Frage nachzugehen, inwieweit P-Donatorzustände zur CE-Resonanz beitragen. Hierzu werden die Messdaten von  $\mu\text{-Si:H}$  mit denen von  $\text{c-Si:P}$  verglichen. Die Hyperfeinwechselwirkung des Elektrons mit einem isolierten  $^{31}\text{P}$ -Donatorkern führt zu einer Hyperfeinaufspaltung des ESR-Signals. Ist der Phosphor nicht isoliert, kann aufgrund einer



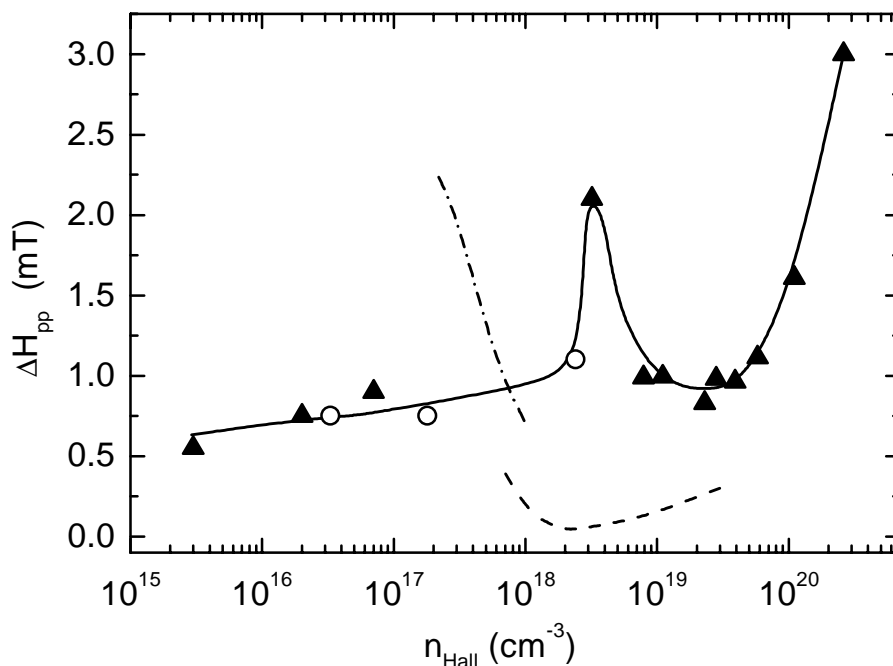
**Abbildung 4.10:** Linienbreiten (a) und g-Werte (b) hochdotierter Proben als Funktion der Temperatur:  $n_{\text{Hall}}$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) =  $1.9 \cdot 10^{18}$  (1),  $7.9 \cdot 10^{18}$  (2),  $2.3 \cdot 10^{19}$  (3),  $5.8 \cdot 10^{19}$  (4) und  $1.1 \cdot 10^{20}$  (5). Linien dienen der besseren Orientierung. Details siehe Text.

Austauschkopplung zwischen den Donatorelektronen die Hyperfeinaufspaltung kollabieren, so dass nur eine einzelne Resonanz beobachtet werden kann (Clusterlinie) [80-82]. In c-Si:P bildet sich eine solche Clusterlinie für  $n_P > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  aus [81], unterhalb dieser Dotierung ist nur das Hyperfeindublett isolierter Donatorzentren detektierbar. Wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist, fällt die Linienbreite  $\Delta H_{pp}$  der Clusterlinie in c-Si bei  $T = 5 \text{ K}$  zunächst monoton mit der Dotierung ab. Dies wird mit einer steigenden mittleren Clustergröße und einer steigenden Delokalisierung der Elektronen erklärt [81]. Oberhalb  $n_P \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  steigt  $\Delta H_{pp}$  wieder an, was nach Elliots Theorie [58] auf eine zunehmende Streuung delokalisierten Elektronen an ionisierten Donatorstörstellen zurückgeführt werden kann. Die Delokalisierung der Elektronen bei  $T = 5 \text{ K}$  ist in c-Si:P Folge des Metall-Isolatorüberganges (MI) bei  $n_P = n_c = 3.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [83]. Die Elektronen befinden sich hierbei im sogenannten Donator-Störband, welches sich als Folge der quasi-periodischen Störpotentiale der Donatorrümpfe ausbildet [83].

In  $\mu\text{c-Si:H}$  wird im Gegensatz zu c-Si:P selbst bei Dotierungen<sup>13</sup>  $n_P < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  kein hyperfeinaufgespaltenes Signal detektiert. In Abbildung 4.11 ist gezeigt, dass die Linienbreite der CE-Linie bei  $T = 5 \text{ K}$  zunächst mit steigender Dotierung ansteigt. Für  $n_P \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erreicht  $\Delta H_{pp}$  ein Maximum, fällt dann wieder ab und steigt für  $n_P > 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  wieder an. Qualitativ entspricht das Verhalten in  $\mu\text{c-Si:H}$  für Dotierungen oberhalb  $n_P \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  somit dem der P-Donator-Clusterlinie in c-Si:P. Allerdings ist die Kurve in  $\mu\text{c-Si:H}$  zu höheren Dotierungen

<sup>13</sup> Aufgrund des Ergebnisses aus Abbildung 4.7 wird von der Identität  $n_{\text{Hall}}(300 \text{ K}) = n_P$  ausgegangen.





**Abbildung 4.11:** Linienbreite ( $T = 5$  K) der Clusterlinie in c-Si:P (---) [81], (---) [80] und der CE-Resonanz in  $\mu\text{c-Si:H}$  (O) [16], (▲) als Funktion der Trägerkonzentration  $n_{Hall}$  bei  $T = 300$  K. Die durchgezogene Linie dient der Veranschaulichung.

verschoben. Es stellt sich die Frage, warum selbst für Dotierungen  $n_P < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  kein relevantes Hyperfeinsignal gefunden wird. Eine These ist, dass auch für kleine Dotierungen die P-Donatoren in  $\mu\text{c-Si:H}$  geclustert vorliegen. Dann sollte die Linienbreite mit steigender Dotierung jedoch abfallen, wie dies für die Clusterlinie in c-Si:P der Fall ist. Das Gegenteil wird hingegen beobachtet. Die Diskussion wird zeigen, dass das Verhalten der  $T = 5$  K-Linienbreite verstanden werden kann, wenn das Signal für  $n_P < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  auf Leitungsbandausläuferzustände zurückgeführt wird. P-Donatorzentren werden demnach erst oberhalb  $n_P = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  besetzt und tragen zum CE-Signal bei.

Wenn die Linienverbreiterung der Resonanz in  $\mu\text{c-Si:H}$  für  $n_P > 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  durch den gleichen Mechanismus wie in c-Si erklärt werden soll, dann müssen für solche Konzentrationen ebenfalls bewegliche, delokalisierte Elektronen vorhanden sein. In diesem Fall sollte auch in  $\mu\text{c-Si:H}$  ein Metall-Isolator-Übergang zu beobachten sein. In Abbildung 4.12a ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität einiger Proben, normiert auf deren Wert bei  $T = 7$  K dargestellt<sup>14</sup>. Während die Probe mit der geringsten Ladungsträgerkonzentration ( $n_{Hall} = 1.9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) im Rahmen des Messfehlers noch gut durch den Curie-Paramagnetismus beschreibbar ist, wird für höher dotierte Proben eine deutliche Abweichung gefunden, die durch den Beitrag eines entarteten Elektronengases zu erklären ist. Dies wird nochmals in Abbildung 4.12b verdeutlicht, in der  $N_{CE}$  als Funktion der Dotierung aufgetragen ist. Für die Berechnung von  $N_{CE}$  aus der Suszeptibilität in Abbildung 4.12a wurde Curie-Verhalten ange-

<sup>14</sup> Die Normierung erfolgt wegen des kleineren Fehlers der Temperaturbestimmung auf  $T = 7$  K und nicht auf die kleinste Meßtemperatur  $T \approx 5$  K.

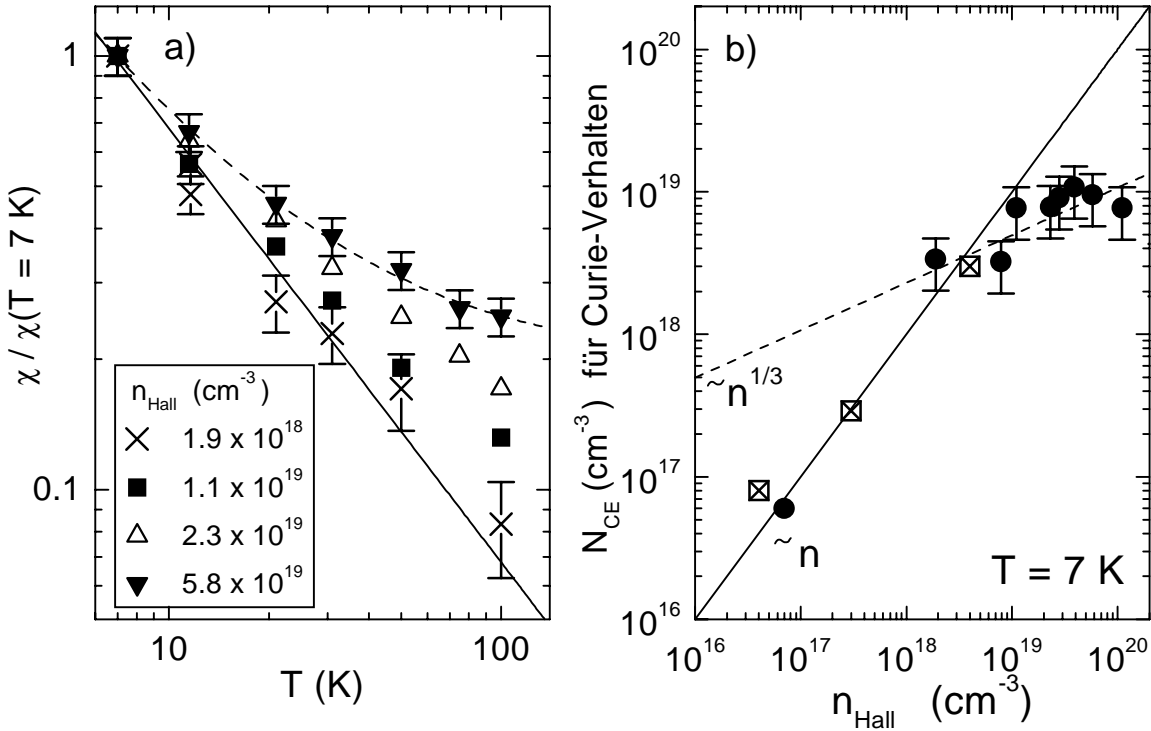
nommen. Das Verhalten bei hohen Dotierungen lässt sich demnach durch ein Potenzgesetz mit dem Exponenten  $1/3$  beschreiben, wie es im Falle des Pauli-Paramagnetismus nach Gl. (3.14) erwartet wird.

Mit Hilfe von Abbildung 4.12b kann auch die Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden, bei der Pauli-Suszeptibilität auftritt, also der Metall-Isolator-Übergang erfolgt. Hierzu sind einige Datenpunkte für kleinere Dotierungen eingetragen, bei denen mit guter Genauigkeit eine Identität von Hallkonzentration und  $N_{CE}$  gefunden wird. Werden die Daten im Hochdotierungsbereich durch eine  $n^{1/3}$ -Abhängigkeit angenähert, so kann man aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden eine kritische Konzentration von  $n_{Hall} = 3 - 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für den Übergang ablesen. Dieser Wert stimmt recht gut mit der Konzentration  $n_c \approx 3.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für den Metall-Isolator-Übergang in phosphordotiertem c-Si überein.

Die gemessenen temperaturabhängigen Suszeptibilitäten lassen sich gut durch eine Summe von Curie- und Pauli-Paramagnetismus nach Gl. (3.12) und (3.13) anpassen.

$$\chi = \chi_0^{Curie} (N_{CE}^{Curie}) + \chi_0^{Pauli} (N_{CE}^{Pauli}) \quad (4.1)$$

In Abbildung 4.12a ist eine solche Anpassung für die Probe EP7 ( $n = 5.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) gezeigt. Hier kann der Pauli-Anteil gut durch eine Konstante genähert werden, da die Entartungstemperatur für  $n = 5.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  mit 590 K deutlich oberhalb der höchsten Messtemperatur liegt.

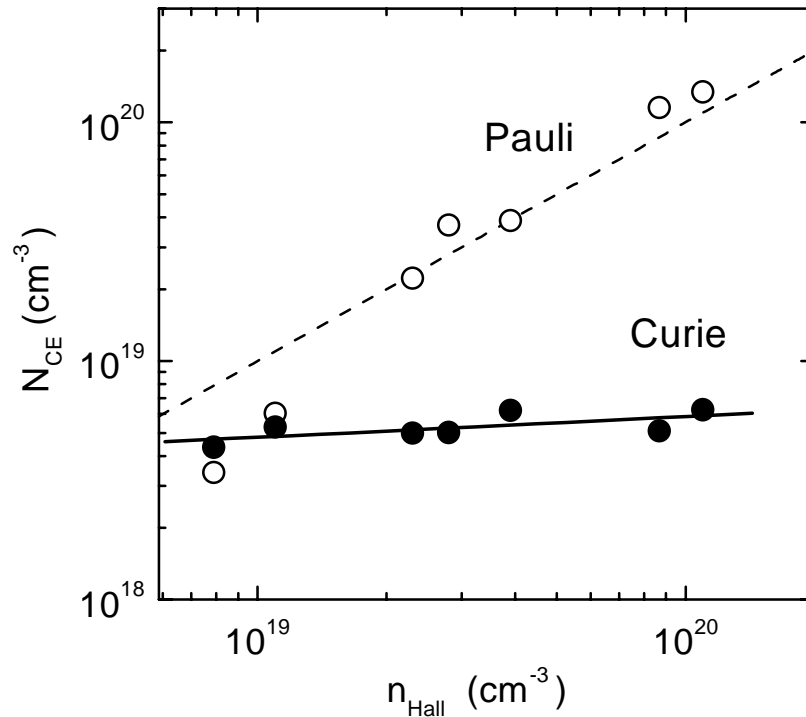


**Abbildung 4.12:** (a) Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität  $\chi$ , normiert auf  $\chi(7 \text{ K})$ . Linien: (—) Curie-Verlauf, (---) Anpassung für Probe EP7 mit  $\chi(T) = \chi^{Curie} + \chi^{Pauli}$ . (b)  $N_{CE}(7 \text{ K})$  bei Annahme von Curie-Verhalten (●, diese Arbeit), (⊠, nach Ref. [16]). Linien: (—)  $N_{CE} = n_{Hall}$ , (---)  $n^{1/3}$ -Proportionalität, als Tieftemperaturgrenzwert für  $\chi^{Pauli}(n)$ .

Dies gilt hingegen nicht für alle anderen Proben, deshalb muss im allgemeinen die Temperaturabhängigkeit der Fermiverteilung und des Ferminiveaus (unter Annahme eines parabolischen Bandes) berücksichtigt werden und eine Anpassung nach dem Ausdruck in Gl. (3.13) erfolgen. Allein auf Grundlage eines qualitativen Vergleichs mit den Ergebnissen für c-Si kann jedoch schon geschlossen werden, dass im Falle von  $\mu\text{c-Si:H}$  eine wesentlich größere Teilpopulation auch bei sehr hoher Dotierung dem Curie-Gesetz folgt als in vergleichbar dotiertem kristallinen Silizium. In c-Si finden Ue und Maekawa beispielsweise in dem in dieser Arbeit untersuchten Temperaturintervall für  $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  eine nahezu konstante Suszeptibilität [84].

Da die Pauli-Suszeptibilität nur sehr schwach von der Zahl der Zentren abhängt, kann eine sinnvolle quantitative Auswertung nach Gleichung (4.1) nur unter einigen zusätzlichen Annahmen erfolgen. Die wesentliche Annahme ist eine obere Schranke für die Spindichte  $N_{CE}^{Curie} + N_{CE}^{Pauli}$ . Die Spindichte kann nicht größer sein als die Zahl der Elektronen in der Probe. Diese wird durch  $n_{Hall}(300 \text{ K})$  [10] abgeschätzt. Die zweite Annahme betrifft den Fehler der Kalibration der ESR-Messung durch Vermessung eines externen Standards (Kalibrationsfaktor  $\delta_0$ ). Hierfür wird ein maximaler Fehler  $\Delta$  von 50 % angenommen. Mit diesen Annahmen wird  $\chi(T)$  als Summe der Suszeptibilitäten einer Teilpopulation von CE-Zentren, die sich Curie-paramagnetisch verhält und einer Teilpopulation, die Pauli-paramagnetisches Verhalten zeigt, angepasst:

$$\chi_0(T) = \delta_0(1 + \Delta) \left[ N_s^{Curie} \frac{1}{T} + (N_s^{Pauli})^{1/3} \theta_{Pauli}(T) \right] \quad (4.2)$$



**Abbildung 4.13:** Anpassung der Anteile aus Curie- (●) und Pauli- (○) Paramagnetismus. Die gestrichelte Linie zeigt die Identität  $N_{CE} = n_{Hall}$ , die durchgezogene Linie dient der Veranschaulichung.

Die Funktion  $\theta_{\text{Pauli}}(T)$  wird aus Gleichung (3.12) abgeleitet zu:

$$\theta_{\text{Pauli}}(T) = N_s^{2/3} \frac{F'_{1/2}(\xi)}{F_{1/2}(\xi)} \quad (4.3)$$

Das Fermiintegral wurde unter der Annahme eines parabolischen Bandes mit der effektiven Elektronenmasse kristallinen Siliziums und der jeweiligen, aus der Hallmessung bestimmten Ladungsträgerkonzentration numerisch ausgewertet.

Das erstaunliche Ergebnis der Anpassung ist, dass für alle Dotierungen eine Spindichte  $N^{\text{Curie}} \approx 4 \cdot 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  von CE-Zentren gefunden wird, die Curie-Verhalten zeigen (Abb. 4.13). Diese Teilpopulation kann ihren Ursprung nicht in Potentialfluktuationen haben, denn solche Fluktuationen sollten bei steigender Dotierung aufgrund der kleineren Abschirmmlängen deutlich reduziert werden. Unterhalb des Fermi-niveaus existieren demnach etwa  $4 \cdot 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  paramagnetische - also einfach besetzte - CE-Zentren. Ob deren Spindichte mit steigender Dotierung ansteigt, kann im Rahmen der Unsicherheit dieser Auswertung nicht festgestellt werden.

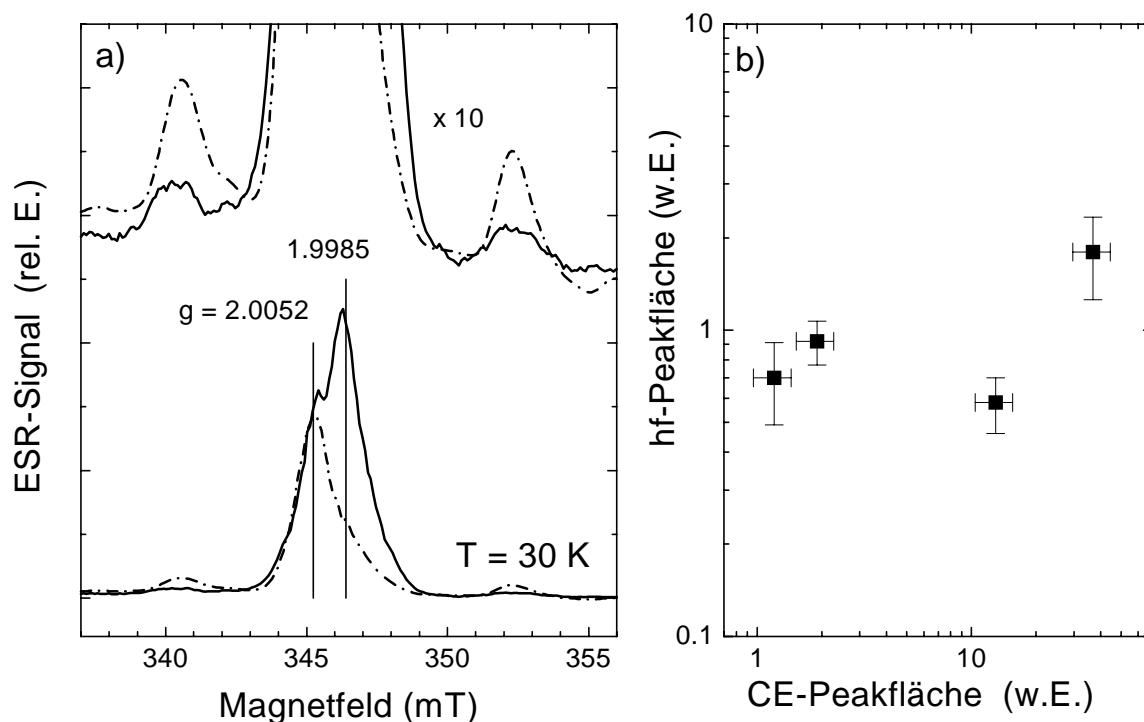
Da nachgewiesen wurde, dass für Dotierungen oberhalb  $n_P \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  auch in  $\mu\text{c-Si:H}$  metallisches Verhalten vorliegt, können  $g$ -Werte und Linienbreiten entartet dotierter Proben nach Gl. (3.18) im Hinblick auf die Bandbeweglichkeit der Ladungsträger ausgewertet werden. Dies soll im Kapitel 5.2.1 erfolgen.

### 4.1.3 Hyperfeinsignale

Für kleine Dotierungen  $n_P < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  wird das ESR-Spektrum in  $\text{c-Si:P}$  durch das Hyperfeinsignal isolierter, neutraler  $^{31}\text{P}$ -Donatoren dominiert [80]. Wie in Abbildung 4.14 gezeigt wird, findet sich auch in  $\mu\text{c-Si}$  ein Hyperfeinsignal, dessen Spindichte aber gegenüber der CE Linie zu vernachlässigen ist [16]<sup>15</sup>. In bisherigen Untersuchungen an  $\mu\text{c-Si:H}$  ist dieses Linienpaar lediglich im Ausläufer der CE-Resonanz beobachtet worden [16, 51], wodurch die Analyse der Linienparameter einer großen Ungenauigkeit unterlag. Aus den Spektren in Abbildung 4.14 lässt sich die Kopplungskonstante zu  $A = 11.7 \text{ mT}$  und die Linienbreite zu  $\Delta H_{1/2} = 1.7 \text{ mT}$  bestimmen. Berücksichtigt man die Verschiebung des Schwerpunktes der beiden Linien nach Gl. (3.10), so stimmt der  $g$ -Wert des Hyperfeindoublets mit dem der zentralen CE-Resonanz überein (vgl. Tabelle 4.1).

Das hf-Signal wird ausschließlich in n-leitenden Proben gefunden und wurde neutralen  $^{31}\text{P}$ -Donatorzentren zugeordnet [51]. Der Wert der Kopplungskonstante  $A$  liegt zwischen den Werten von kristallinem Silizium ( $A = 4.2 \text{ mT}$ ) [85] und amorphem Silizium ( $A \approx 24 \text{ mT}$ ) [86,

<sup>15</sup> In den im folgenden gezeigten ESE-FS-Spektren erscheint der Anteil der hf-Struktur aufgrund der Echo-Detektion stärker als in cw-Spektren. Dieses Verhalten wurde auch von der Jülicher Gruppe gefunden [16, 51].

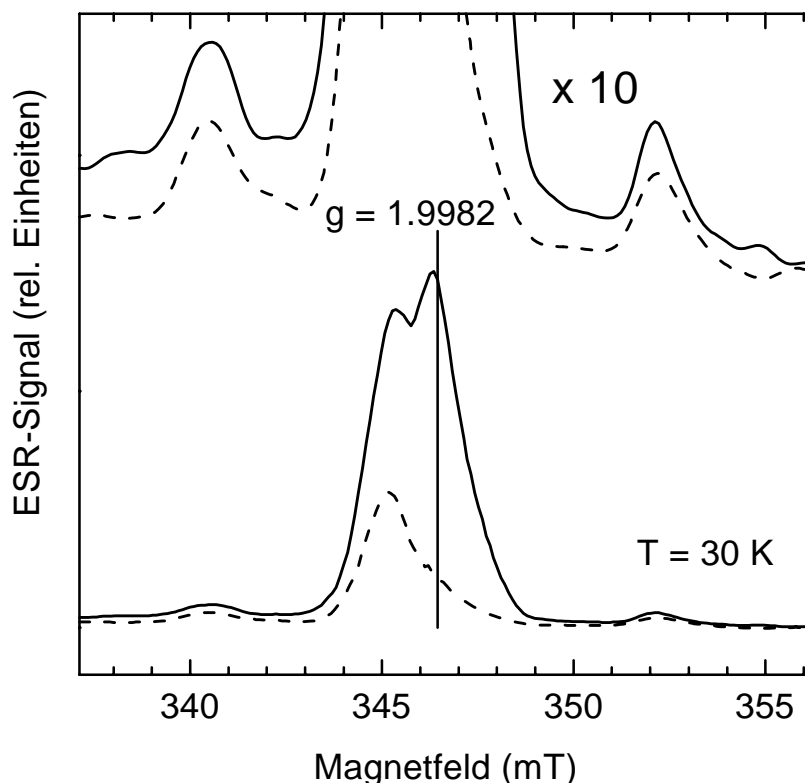


**Abbildung 4.14:** (a) Puls-ESR Spektren zweier nominell undotierter Proben (---, PU1, —, PU2). (b) Vergleich der Fläche unter der CE und unter den hf-Resonanzen für die Proben PU1, PU2, PP1, PP2.

87]. Müller et al. haben hieraus eine Lokalisierungslänge  $a$  der Wellenfunktion des besetzten P-Donators in  $\mu\text{c-Si:H}$  von  $a = 1.2\text{ nm}$  berechnet [16].

Auch wenn die Zuordnung des hf-Signals zu  $^{31}\text{P}$ -Donatorzentren naheliegend ist, lassen einige Messergebnisse Zweifel an der Richtigkeit einer solchen Zuordnung aufkommen. So wird in den nominell undotierten Proben PU1 und PU2 ein gut detektierbares hf-Signal gefunden. Laut einer SIMS-Analyse liegt die P-Konzentration in diesen Proben unterhalb der Nachweisgrenze von  $5 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ . Nach der Argumentation aus Kapitel 4.1.2 ist die CE-Resonanz für  $n_p < 10^{18}$  nicht auf P-Donatorzentren zurückzuführen, und es muss daher gefolgert werden, dass das Fermi-niveau sich für solche Dotierungen unterhalb des P-Donator-niveaus befindet. Danach kann nicht erwartet werden, dass für  $n_p < 5 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  ein Signal neutraler P-Donatoren detektiert werden kann. Abbildung 4.14b zeigt, dass die Flächen unter der CE-Resonanz und den Hyperfeinsatelliten nicht korrelieren. Während die Fläche unter der CE-Resonanz in den gemessenen Spektren um einen Faktor 30 variiert, liegt zwischen der kleinsten und größten hf-Signalintensität etwa ein Faktor drei. Es wird also kein signifikanter Anstieg des hf-Signals mit der Dotierung beobachtet. Allerdings ist dies kein hinreichender Beweis gegen die Zuordnung der hf-Struktur zu  $^{31}\text{P}$ -Donatorzentren, da in c-Si für  $n_p > 5 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$  der relative Anteil der Hyperfeinlinien am Signal absinkt (vgl. Abbildung 5.3).

Ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis ist, dass die Signalamplitude des hf-Signals im Gegensatz zum CE-Signal bei Belichtung unverändert bleibt. Dies ist in Abbildung 4.15 für die Probe PU1 dargestellt. Die Verschiebung der hf-Linien in vertikaler Richtung entsteht durch



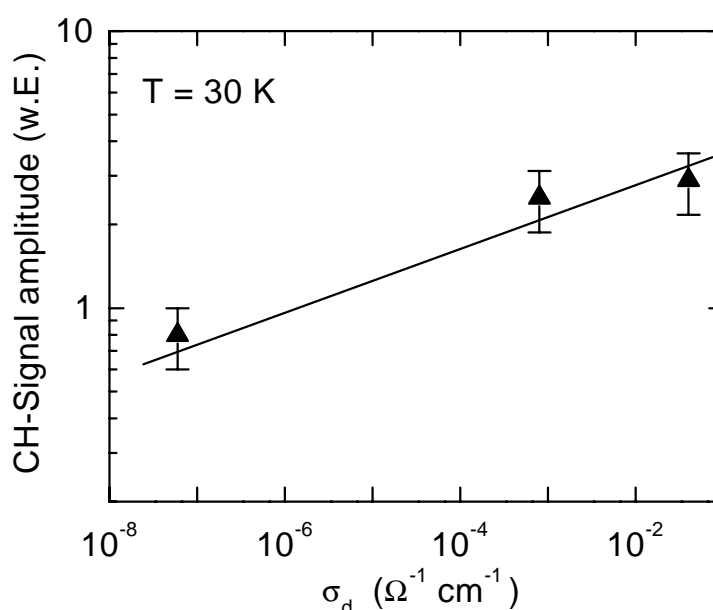
**Abbildung 4.15:** Hyperfeinsatelliten und CE-Resonanz im Dunkelspektrum (--) und unter Standardbeleuchtung (—), Probe PU1.

Veränderung des Untergrundes unter Beleuchtung (siehe nächstes Kapitel). Für flache P-Donatorzustände erwartet man aber mit Verschiebung des Quasiferminiveaus (abzulesen an der Erhöhung der CE-Resonanz) eine Änderung der Besetzung der Donatoren.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass die Zuordnung des hf-Signals zu P-Donatoren recht zweifelhaft erscheint. Hyperfeinsignale mit sehr ähnlichem  $g$ -Wert und ähnlicher Kopplungskonstante wurden auch in undotiertem nanokristallinen Silizium (Nanokristallite in a-Si:H) [88] und Silikaten beobachtet [89]. In beiden Fällen wurde das Signal einer Hyperfeinwechselwirkung mit Wasserstoff zugeordnet. Aufgrund der obigen Ergebnisse kann auch für das in  $\mu\text{c-Si:H}$  beobachtete Signal eine derartige Zuordnung in Betracht gezogen werden. Aufschluss könnte hier eine ENDOR-Messung geben.

#### 4.1.4 Die CH-Struktur

In den Dunkelspektren bordotierter Proben kann eine weitere, breite Struktur ( $\Delta H_{1/2} \approx 25$  mT) detektiert werden, welche in dieser Arbeit mit Hilfe zweier gaußförmiger Linienformen bei  $g = 2.075$  und  $g = 2.01$  phänomenologisch angepasst wurde. Abbildung 4.17a zeigt das Dunkelsignal (durchgezogene Linie) für eine 60 ppm  $B_2H_6$ -dotierte Probe (PB3). Die Signalamplitude dieser Struktur korreliert mit der Dunkelleitfähigkeit der Proben, wie in Abbildung 4.16 zu erkennen ist. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit Resultaten von Malten et al. [53]. Allerdings ist der Zusammenhang nicht linear, wie es für die CE-Resonanz gefunden wurde<sup>16</sup>. Aufgrund dieser Korrelation wurde die Linie lochartigen Zuständen zuge-

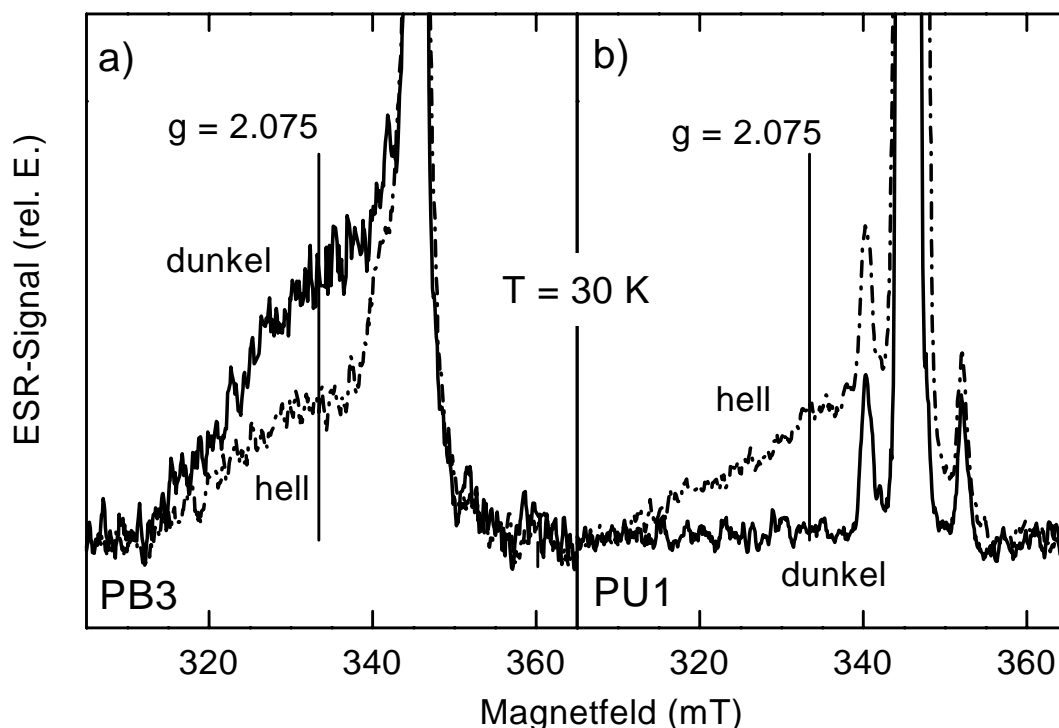


**Abbildung 4.16:** Abhängigkeit der CH-Signalamplitude von der Dunkelleitfähigkeit p-leitender Proben.

ordnet [16, 51, 53]. In kristallinem Silizium werden breite Resonanzen in diesem  $g$ -Wert Bereich gefunden, die auf Bor-Akzeptorzustände zurückgeführt werden [90]. In amorphem Silizium wird bei  $g = 2.01$  eine wesentlich schmalere Resonanz ( $\Delta H_{pp} \approx 1.5\text{-}2$  mT) gefunden, die Löchern im Valenzbandausläufer zugeordnet wird [91-93].

Es ist interessant festzustellen, dass die CE- und die CH-Resonanzen bei Belichtung der Proben ein sehr ähnliches Verhalten zeigen. In Abbildung 4.17a ist zu sehen, dass die CH-Resonanz in einer stärker bordotierten Probe (PB3, Borkonzentration nach SIMS:  $n_B = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) durch Belichtung erniedrigt werden kann. Abbildung 4.17b zeigt, dass die CH-Resonanz auch in undotierten (n-leitenden) Proben bei Belichtung zu beobachten ist, auch wenn im Dunkel-

<sup>16</sup> Es ist aber nicht auszuschließen, dass das Echo-Signal wie für die CE-Resonanz bei höherer Dotierung nicht proportional zur Spindichte anwächst. Um dies zu klären, müßte die Phasengedächtniszeit in Abhängigkeit der Dotierung vermessen werden.



**Abbildung 4.17:** Dunkel- (—) und Hell- (---) ESE-FS-Spektren für Probe PB3 (a) und PU1 (b). CE- und db-Signale sind in der Abbildung gekappt dargestellt.

spektrum kein solches Signal detektiert wurde [94]. Dieses Verhalten steht in Analogie zu den Ergebnissen für die CE-Resonanz. Es liegt daher nahe zu vermuten, dass CE- und CH-Zentren einen ähnlichen elektronischen Charakter besitzen. In der Diskussion wird gezeigt, dass eine Zuordnung zu Tailzuständen des Valenzbandes und B-Akzeptorzuständen plausibel ist.

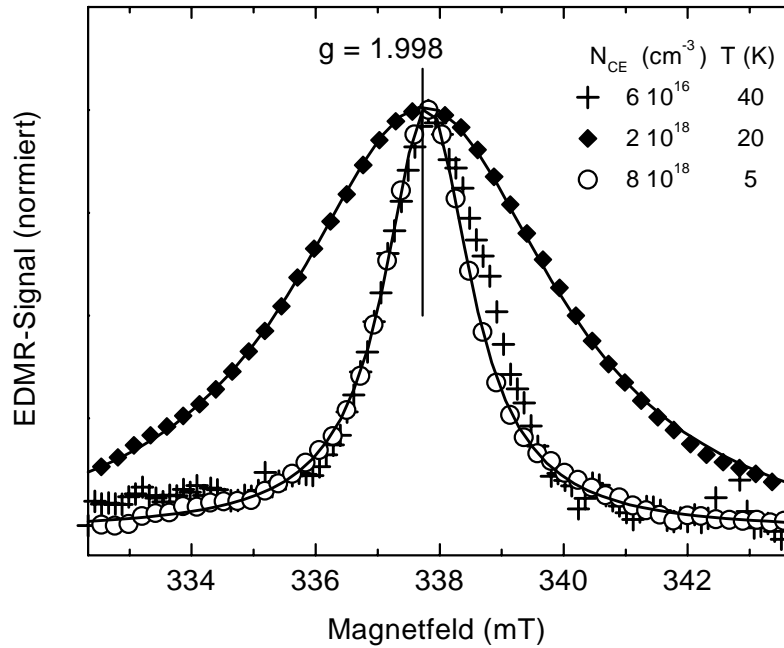
## 4.2 Transport- und Rekombinationsmechanismen

Neben der Frage nach der Identifikation paramagnetischer Zentren durch ESR-Untersuchungen ist die Frage nach deren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Es werden zuerst Ergebnisse vorgestellt, die Aufschlüsse über die Transportprozesse der Dunkelleitung, insbesondere bei tiefen Temperaturen zulassen. Anschließend wird das Rekombinationsverhalten photogenerierter Ladungsträger in  $\mu\text{c-Si:H}$  mittels EDMR und ODMR untersucht.

### 4.2.1 EDMR-Dunkelspektren und Leitfähigkeitsmessungen

Untersuchungen der Tieftemperaturleitfähigkeit phosphordotierter  $\mu\text{c-Si:H}$  Filme haben ergeben, dass die Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$  unterhalb  $T = 10\text{ K}$  ein aktiviertes Verhalten mit einer

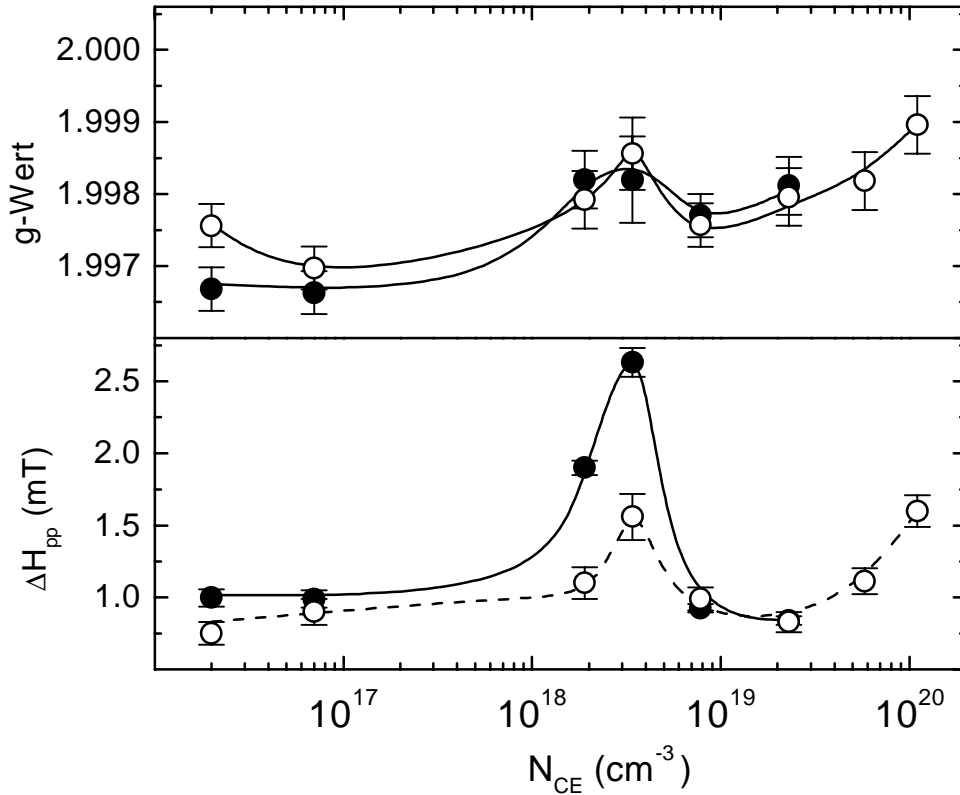




**Abbildung 4.18:** EDMR-Dunkelspektren dreier phosphordotierter Proben.  $p_{mw} = 200$  mW. (—) Anpassung durch Lorentzlinien.

Aktivierungsenergie von ca. 3 – 4 meV aufweist [95]. Dies wurde als Indiz für Phononen-assistiertes Hopping gewertet [96]. Nach den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 4.1.2 sind Elektronen in  $\mu\text{c-Si:H}$  bei tiefen Temperaturen in paramagnetischen CE-Zuständen lokalisiert. Findet Hoppingtransport zwischen solchen Zuständen statt, so ist von einer Spinabhängigkeit dieses Prozesses auszugehen, wie in Kapitel 3.4.3 dargelegt wurde. Wie am Beispiel von Abbildung 4.18 zu sehen ist, wird im Dunkelstrom phosphordotierter Filme bei tiefen Temperaturen ein EDMR-Enhancingsignal gefunden. Das Signal entspricht mit einem  $g$ -Wert von  $g = 1.997 - 1.999$  der Signatur des CE-Zentrums. Daher kann dieses Signal einem Hoppingprozess zwischen paramagnetischen CE-Zuständen zugeschrieben werden. Ein hyperfeinaufgespaltenes Signal konnte bislang nicht nachgewiesen werden. Die Signalamplitude der CE-Resonanz fällt mit steigender Temperatur ab. Bei festgehaltener Temperatur wird zudem mit steigender Dotierung eine kleinere Signalamplitude gefunden. Leider lassen sich daher die Signale verschieden dotierter Filme nicht für eine gemeinsame Messtemperatur vergleichen: Im Falle niedrig dotierter Proben ist die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen zu gering, um ein EDMR-Signal zu messen, in hochdotierten Filmen ist bei höheren Temperaturen hingegen (fast) kein Signal mehr nachzuweisen.

In Abbildung 4.18 sind die Dunkel-EDMR Spektren dreier Proben normiert aufgetragen, und zwar jeweils für die Temperatur, bei der ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis erzielt wurde. Die Signale der hoch dotierten Proben lassen sich dabei sehr gut durch Lorentzlinien anpassen, während für die kleinste Dotierung eine Asymmetrie der Linie beobachtet wird. Die Linienparameter in ESR und EDMR stimmen weitgehend überein (Abbildung 4.19). Wie in ESR (Abbildung 4.11) wird in EDMR ein Maximum der Linienbreite etwa bei



**Abbildung 4.19:**  $g$ -Werte und Linienbreiten des CE-Signals in EDMR (●) und ESR (○). Die Daten sind bei unterschiedlicher Messtemperatur aufgenommen worden: Für  $N_{CE} < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  war  $T = 40 \text{ K}$ , für  $10^{18} \text{ cm}^{-3} < N_{CE} < 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  war  $T = 20 \text{ K}$  und für  $N_{CE} > 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  war  $T = 5 \text{ K}$ . Linien dienen der Veranschaulichung.

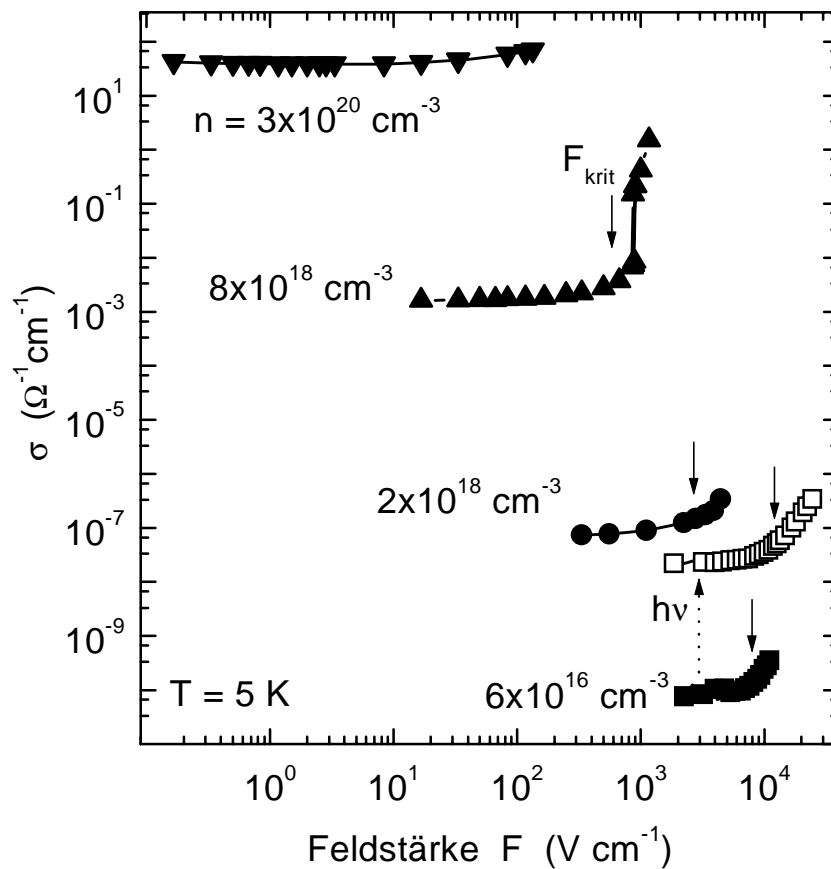
$N_{CE} = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  gefunden. Bei dieser Konzentration wird auch ein Maximum des  $g$ -Wertes, und zwar ebenfalls sowohl in ESR als auch in EDMR beobachtet. Oberhalb  $N_{CE} = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  konnte kein CE-Enhancingsignal mehr nachgewiesen werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die  $g$ -Werte der ESR- und EDMR-Messung für die untersuchten Proben überein.

Während ESR- und EDMR-Linienbreite im Falle der höchsten Dotierungen übereinstimmen, wird im Dotierungsbereich unterhalb  $N_{CE} = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in EDMR eine größere Linienbreite gefunden als in ESR. Die Verbreiterung kann eventuell als Folge der hohen Mikrowellenleistung erklärt werden (vgl. Kapitel 5.2.3.2). Es ist aber auch denkbar, dass in EDMR nur eine für den Transport relevante Teilpopulation (z.B. in der Nähe des Fermi-niveaus) detektiert wird.

Auch für P-dotierte a-Si:H [97] Filme bzw. c-Si:P [83] erfolgt der Ladungsträgertransport bei tiefen Temperaturen als Hoppingprozess. Bei Anlegen hoher elektrischer Felder unterscheidet sich das Verhalten jedoch grundlegend: In c-Si können aufgrund der hohen Bandbeweglichkeit Ladungsträger durch Stossionisation in delokalisierte Zustände angeregt werden [98] und als Folge eines Lawineneffektes wird oberhalb eines kritischen Feldes ein sprunghafter An-

stieg der Leitfähigkeit gefunden [99]. Auch in a-Si:H wird bei hohen elektrischen Feldern ein Anstieg von  $\sigma_d$  [100] (und  $\sigma_{ph}$  [101]) beobachtet, dieser erfolgt jedoch nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich. Ein Erklärungsansatz ist, dass durch die „Verkipfung“ der exponentiell von der Bandkante abfallenden Zustandsdichte in einem elektrischen Feld die Dichte der Zielzustände für Hoppingprozesse in Transportrichtung erhöht wird [100].

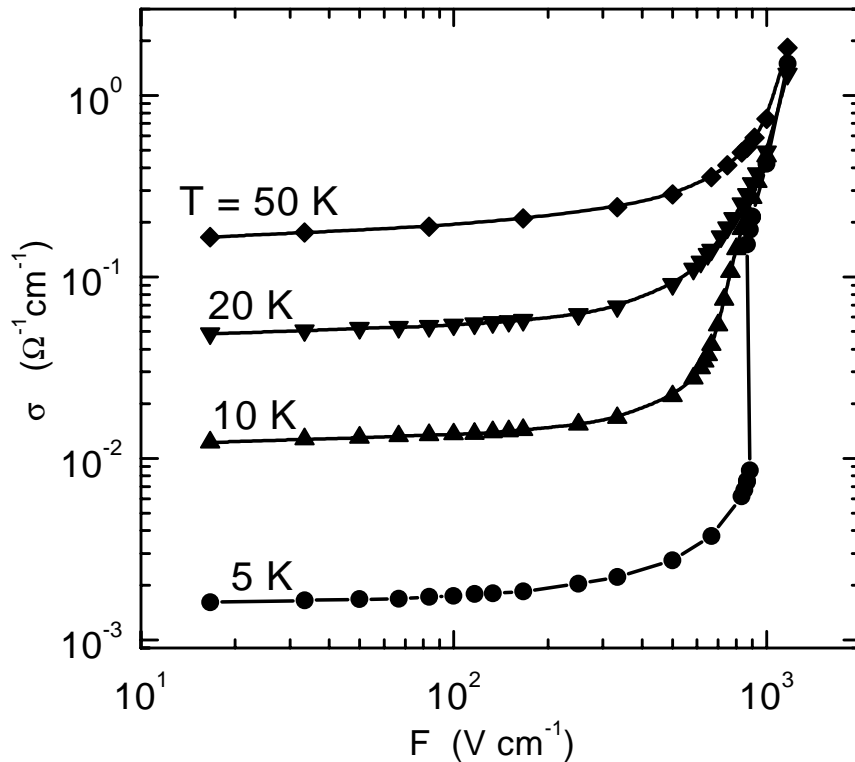
In mikrokristallinem Silizium treten in Abhängigkeit der Dotierung beide Effekte auf (Abbildung 4.20). Proben mit  $n_P \leq n_c$  zeigen bei  $T = 5$  K bei hohen Feldstärken einen Übergang vom ohmschen zum überohmschen Verhalten. Die Feldstärke, bei der sich  $\sigma_d$  verdoppelt hat, ist in der Abbildung mit  $F_{krit}$  bezeichnet. Ein solches Verhalten wird auch in der Photoleitfähigkeit beobachtet, was im Einklang mit Untersuchungen von Brüggemann und Bronner an einer undotierten Probe steht [102]. Mit zunehmender Dotierung verschiebt sich  $F_{krit}$  zu kleineren Werten. Für diesen Dotierungsbereich ähnelt das Verhalten dem von a-Si:H. Bei weiterer Erhöhung der Dotierung auf  $n_P = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ist jedoch bei einer Feldstärke  $F \approx 850 \text{ V cm}^{-1}$  ein diskreter Sprung der Leitfähigkeit um mehr als eine Größenordnung zu beobachten. Dieses Verhalten stimmt qualitativ mit dem in kristallinem Silizium überein [99]. Ein Sprung der Leitfähigkeit in dieser Probe ist nur unterhalb  $T = 10$  K zu finden (Abbildung 4.21). Der Sprungeffekt durch eine Temperaturerhöhung als Folge der in der Probe dissipierten elektri-



**Abbildung 4.20:** Dunkelleitfähigkeit (geschlossene Symbole) und Photoleitfähigkeit ( $\square$ ) bei  $T = 5$  K für verschiedene Gleichgewichts-Ladungsträgerkonzentrationen.

schen Leistung kann ausgeschlossen werden. Vergleicht man  $\sigma_d$  bei  $T = 5$  K oberhalb des Sprungs mit der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei kleinen Feldern, so kann aus Abbildung 4.21 abgelesen werden, dass zur Erklärung der Größe des Effektes eine sprunghafte Temperaturerhöhung um  $\Delta T = 45$  K notwendig wäre. Außerdem ist die Messkurve in beide Richtungen hysteresefrei zu durchfahren. Wenn die Probentemperatur durch die dissipierte elektrische Leistung bestimmt wäre, so würde sie nicht sprunghaft bei einer bestimmten Feldstärke abfallen. Für noch stärker dotierte Proben ist die Feldabhängigkeit der Leitfähigkeit bei  $T = 5$  K immer weniger ausgeprägt und es wird kein „Sprung“ der Leitfähigkeit mehr detektiert. Wird aus den Daten in Abbildung 4.20 mit Hilfe von  $n_{Hall}(300\text{ K})$  eine mittlere Beweglichkeit der Ladungsträger errechnet, so ergibt sich für die höchstdotierte Probe ein Wert von  $\mu \approx 1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , die auch in Hallmessungen gefunden wird [10]. Dieser Wert wird auch für Probe EP2 ( $n = 8 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ) oberhalb des Sprungs von  $\sigma_d$  erreicht.

Die Analogie zu den Ergebnissen in a-Si:H legt die Vermutung nahe, dass das überohmsche Verhalten in  $\mu\text{c-Si:H}$  für kleine Dotierungen wie in a-Si:H als Folge eines Hoppingtransportmechanismus innerhalb einer kontinuierlichen Zustandsdichteverteilung verstanden werden kann. Der Leitfähigkeitssprung kann hingegen durch Vergleich mit dem in c-Si gefundenen Verhalten als Stoßionisationseffekt interpretiert werden.



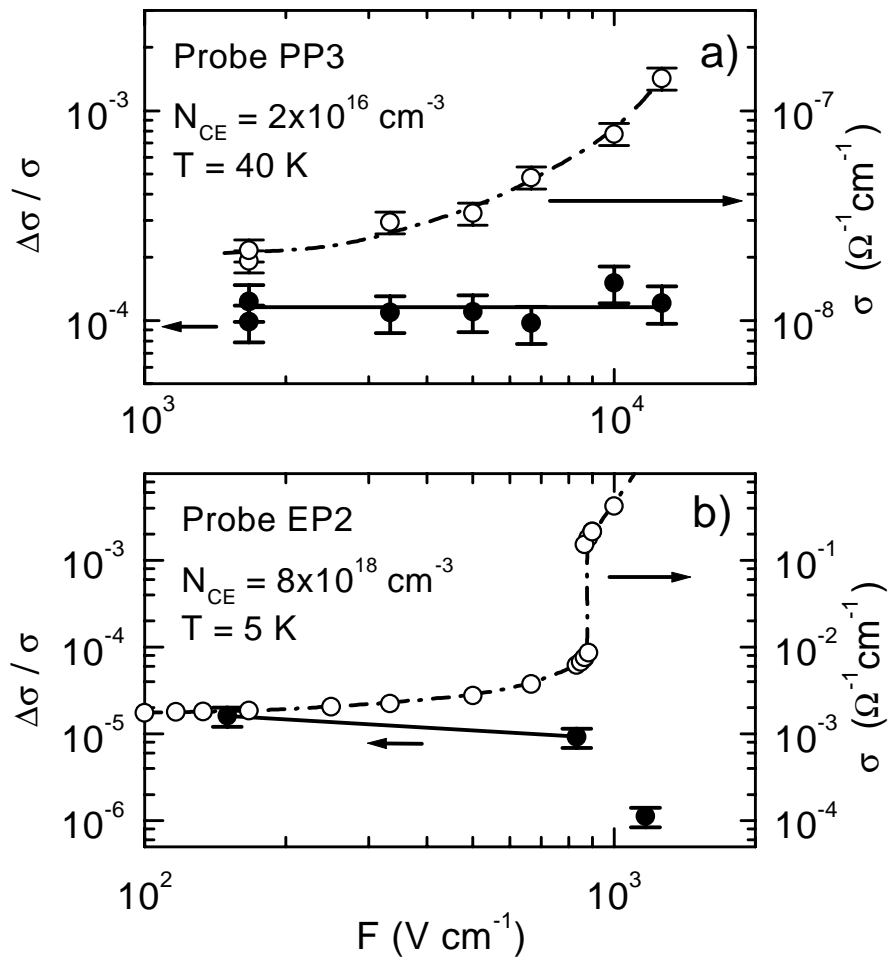
**Abbildung 4.21:** Dunkelleitfähigkeit der Probe EP2 in Abhängigkeit der Feldstärke für verschiedene Temperaturen.

Während im Modell des Hoppingtransportes innerhalb einer kontinuierlichen Zustandsdichte der Leitfähigkeitsmechanismus auch im überohmschen Bereich identisch bleibt, ist der sprunghafte Anstieg mit einem Wechsel des Transportpfades verbunden. Um diese These zu überprüfen, wurden EDMR-Untersuchungen im Feldbereich um  $F_{krit}$  durchgeführt. Wird angenommen, dass für einen Transportkanal (Hopping)  $\Delta\sigma_1 / \sigma_1$  konstant ist, d.h. nicht von der elektrischen Feldstärke abhängt, so führt das „Zuschalten“ eines zweiten, spinunabhängigen Transportkanals  $\sigma_2$  (Transport in ausgedehnten Zuständen) bei hohen elektrischen Feldern wegen

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (4.4)$$

zu einer Reduktion der EDMR-Signalamplitude.

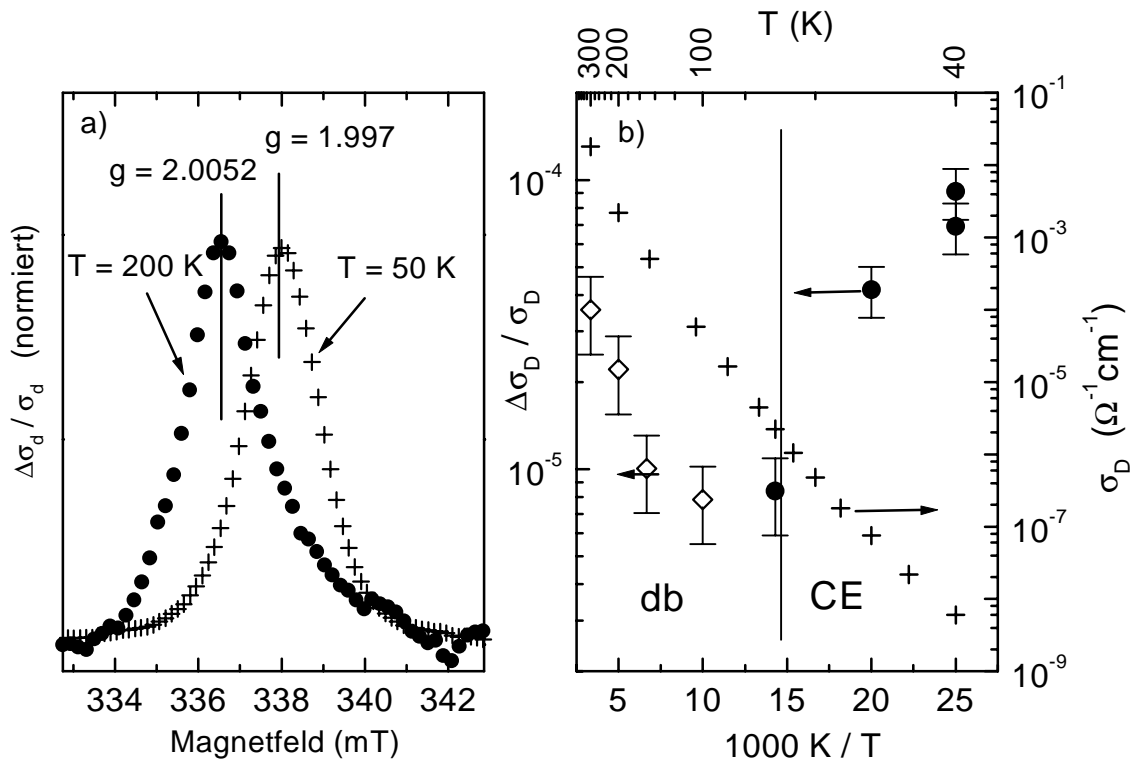
Wie in Abbildung 4.22 dargestellt, wird für eine niedrige Dotierung auch bei erhöhter Leitfähigkeit eine im Rahmen des Messfehlers konstante EDMR-Signalamplitude gefunden. Dagegen fällt für die Probe, die den Leitfähigkeitssprung zeigt, die EDMR-Signalamplitude



**Abbildung 4.22:** Signalamplitude des CE-Enhancingsignals (●,  $p_{mw} = 300 \text{ mW}$ ) und Dunkelleitfähigkeit (○) in Abhängigkeit des elektrischen Feldes. Linke und rechte Achse umfassen jeweils identische logarithmische Intervalle; Man beachte die unterschiedliche Feldstärkeskalierung; Linien dienen der Veranschaulichung.

oberhalb des kritischen Feldes deutlich ab. Eine dichtere „Abtastung“ im Bereich des kritischen Feldes war hier aufgrund eines hohen Stromrauschens im Übergangsbereich nicht möglich. Ähnliche Messergebnisse wurden von Morigaki und Mitarbeitern für nahe der Entartung dotiertes kristallines Silizium gefunden [99]. Die Autoren interpretieren den Sprungeffekt als Stoßionisation lokalisierter Elektronen aus dem unteren Hubbard-Band in delokalisierte Zustände im oberen Hubbard-Band der Donator-Störstellen oder in das Leitungsband. Ein derartiger Prozess ist auch in mikrokristallinem Silizium vorstellbar, da im Übergangsbereich zur entarteten Dotierung der energetische Abstand der beiden Bänder sehr klein sein kann [99]. Setzt man eine Bandbeweglichkeit von  $\mu \approx 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  an, wie sie auch in ähnlich hoch dotiertem c-Si gefunden wird [103], so können die Ladungsträger eine mittlere kinetische Energie von  $\Delta E \approx 0.2 \text{ meV}$  bei  $F = 850 \text{ V cm}^{-1}$  aufnehmen. Diese erscheint für eine Ionisation in das c-Si Leitungsband zu klein. Im Einklang mit einer sehr kleinen Energieschwelle zwischen den Hubbard-Bändern steht, dass für  $T > 5 \text{ K}$  ( $kT > 0.4 \text{ meV}$ ) kein sprunghafter Anstieg der Leitfähigkeit mehr beobachtet wird.

In undotierten und schwach dotierten  $\mu\text{c-Si:H}$ -Filmen mit Defektdichten oberhalb von  $N_{db} = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  wurde auch ein Enhancingsignal beim  $g$ -Wert des db-Zentrums beobachtet. Das Signal ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Dieses Signal tritt dabei im Gegensatz zum CE-Signal erst bei höheren Temperaturen auf (Abbildung 4.23b). Im Falle der Probe PP4 ist oberhalb von  $T = 100 \text{ K}$  nur das db-Signal zu detektieren, während unterhalb von  $T = 60 \text{ K}$  aus-



**Abbildung 4.23:** (a) Normierte Dunkel-EDMR Spektren der Probe PP4 für  $T = 50 \text{ K}$  und  $200 \text{ K}$ ,  $p_{mw} = 300 \text{ mW}$ . (b) EDMR-Signalamplitude des db (◇) und CE (●) Signals, sowie Dunkelleitfähigkeit (+) für dieselbe Probe als Funktion der reziproken Temperatur.

schließlich das CE Signal gefunden wird. Ein Enhancing-Signal in EDMR beim  $g$ -Wert des dangling bonds ist auch schon zuvor von Will et al. für Proben gefunden worden, in denen die Defektdichte durch Temperung auf Werte über  $N_{db} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erhöht worden war [39]. Das Signal wurde in dieser Arbeit einem Hoppingtransport zwischen neutralen dangling bonds zugeordnet [39]. In der Arbeit wird argumentiert, dass die Detektion eines db-Hoppingsignals bei  $N_{db} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $T = 300 \text{ K}$  mit vernünftigen Annahmen über die Hoppingzeitkonstante nur zu verstehen ist, wenn db-Defekte bevorzugt an Kolumnengrenzen lokalisiert sind. Diese Aussage bezieht sich allerdings auf die durch Temperung erzeugten db-Defekte. Eine jüngere Arbeit von Kondo et al. [104] legt nahe, dass sich diese db-Defekte von den db-Zentren unterscheiden, die im ungetemperten Zustand gefunden werden. Das in dieser Arbeit gefundenen Ergebnis scheint die These von Will et al. aufgrund der niedrigen Defektdichte von  $N_{db} \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  zu untermauern. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Transport hier in einer defektreichen Randschicht der Probe erfolgt und die tatsächliche Defektdichte im Transportkanal wesentlich höher ist. Aus diesem Grund soll die Betrachtung hier nicht weiter vertieft werden. Der Wechsel vom CE- zum db-Enhancingsignal (Abbildung 4.23) mit steigender Temperatur könnte mit einer Temperaturabhängigkeit des Ferminiveaus in schwach dotiertem  $\mu\text{c-Si:H}$  [44] verbunden sein. Für eine detailliertere Analyse wären jedoch Messungen an weiteren Proben erforderlich.

#### 4.2.2 LESR und Photoleitfähigkeit bei $T = 30 \text{ K}$

Im folgenden soll die Bedeutung paramagnetischer Zentren in  $\mu\text{c-Si:H}$  für Rekombinationsprozesse untersucht werden. Ein direkter Zugang zur Analyse der Rekombinationskinetik ergibt sich, wenn gleichzeitig die Konzentration photogenerierter Ladungsträger  $\Delta n$  und die Generationsrate  $G$  bestimmt wird. Die Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger ist dann über die Relation

$$\Delta n = G \tau \quad (4.5)$$

zu bestimmen. Die Konzentration der Elektronen in CE-Zuständen kann durch eine ESR-Messung erfolgen ( $\Delta n = \Delta N_{CE}$ ). Der Einfluss der Photonenflussdichte auf die Änderung der Spindichte der CE-Resonanz wurde an einem Film (Probe HU1) untersucht, da in einer Pulverprobe die Generationsrate nicht hinreichend genau berechnet werden kann. Die optische Anregung erfolgte in diesem Fall monochromatisch (680 nm & 980 nm). Zur Vereinfachung der Auswertung wurden die ESR-Spektren mit einer Mikrowellenleistung von 6.3 mW aufgenommen. Dies führt zu einer starken Sättigung der dangling bond Resonanzen und somit zu deren Unterdrückung im gemessenen Spektrum (vgl. Abb. 4.24a). Dagegen ist die CE-Resonanz für diese Messparameter noch ungesättigt. Ausgewertet wurde die lichtinduzierte Spindichte  $\Delta N_{CE}$ , welche sich durch Abzug des Dunkelsignals von dem unter Belichtung gemessenen Spektrum ergibt (2-fache Integration des Differenzspektrums, vgl. Abb. 4.24a).

Das überraschende Ergebnis dieses Experiments ist in Abbildung 4.24b dargestellt: Die photoinduzierte Spindichte der CE-Zentren folgt innerhalb der untersuchten fünf Größenordnungen der Generationsrate einem Potenzgesetz

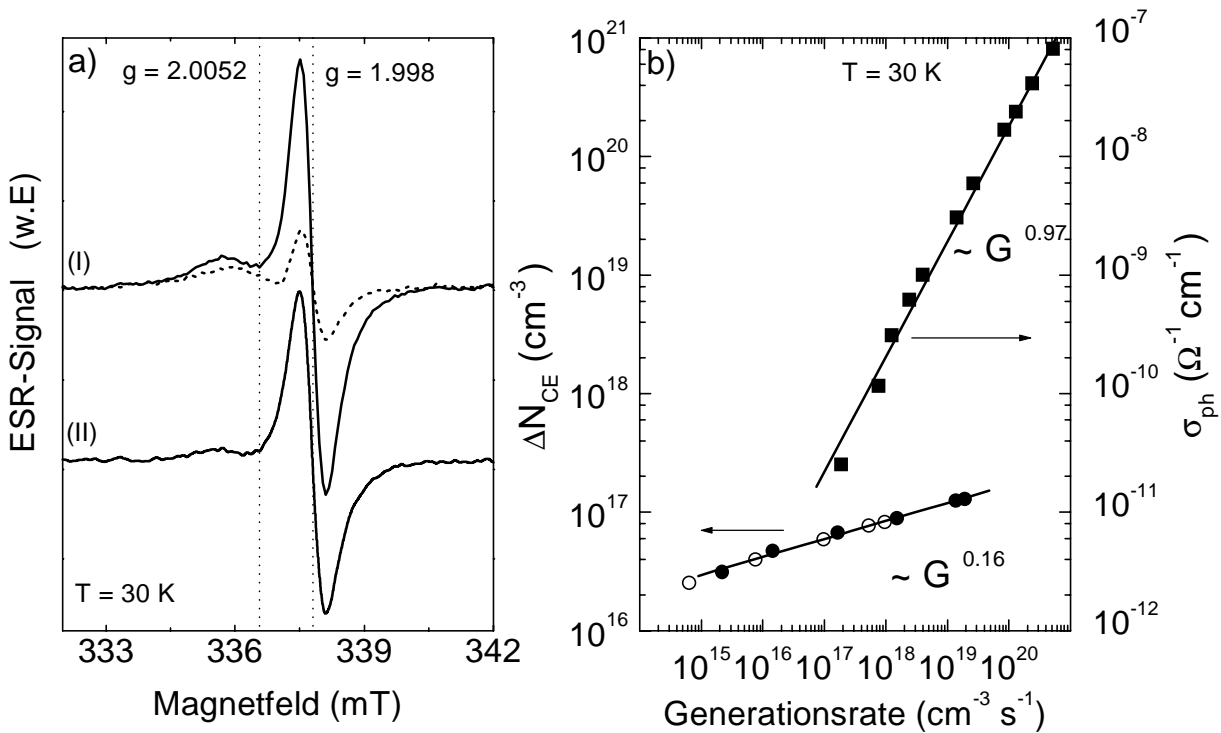
$$\Delta N_{CE} \propto G^{0.16 \pm 0.01}. \quad (4.6)$$

Zu beachten ist, dass die Messungen für die beiden ausgewählten Wellenlängen von 680 nm und 980 nm mit deutlich unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten von  $10^4$  bzw.  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  zum gleichen Ergebnis führen. Dies zeigt, dass ein Photoquenchingeffekt der CE-Resonanz für diese undotierte Probe zu vernachlässigen ist. Überraschend ist das Ergebnis vor allem, weil es sehr stark an die Resultate gleichartiger Untersuchungen erinnert, die an a-Si:H für die durch Elektronen in lokalisierten Leitungsbandausläuferzuständen (Tails) hervorgerufene Spinresonanz beim g-Wert  $g = 2.0043$  durchgeführt worden sind. Dort war ebenfalls ein Potenzgesetz mit Exponenten im Bereich 0.16 - 0.2 gefunden worden [105-107].

Im Gegensatz zur Dichte der CE-Zustände steigt die Photoleitfähigkeit nahezu linear mit der Generationsrate. Passt man das Verhalten mit einem Potenzgesetz an, so ergibt sich ein Exponent, der geringfügig kleiner als eins ist:

$$\sigma_{ph} \propto G^{0.97 \pm 0.02}. \quad (4.7)$$

Dieser Befund entspricht ebenfalls früheren Ergebnissen, welche für a-Si:H erhalten wurden [101, 108].



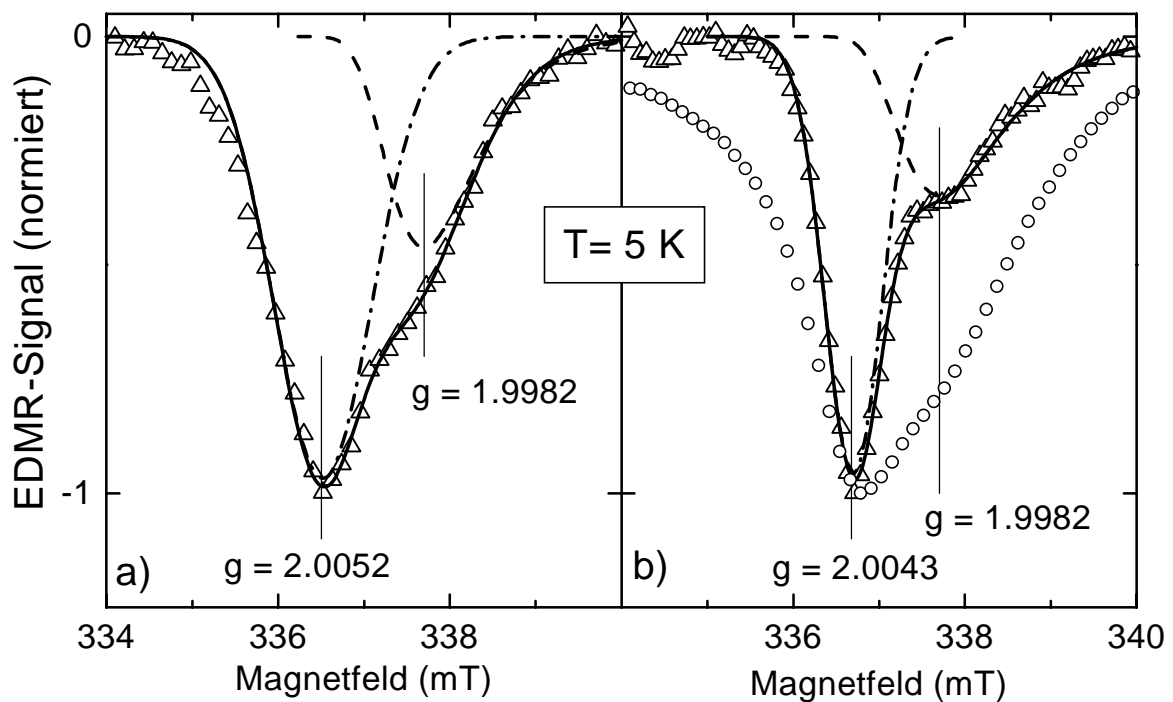
**Abbildung 4.24:** (a) cw-detektierte ESR-Spektren einer undotierten Probe, (I) Dunkelspektrum (--) und Spektrum bei Belichtung (—). (II) Differenz der Spektren aus (I). (b) Lichtinduzierte Spindichte  $\Delta N_{CE}$  als Funktion der Generationsrate (●  $\lambda = 680 \text{ nm}$ ; ○  $\lambda = 980 \text{ nm}$ ) und Photoleitfähigkeit (■  $\lambda = 680 \text{ nm}$ ).



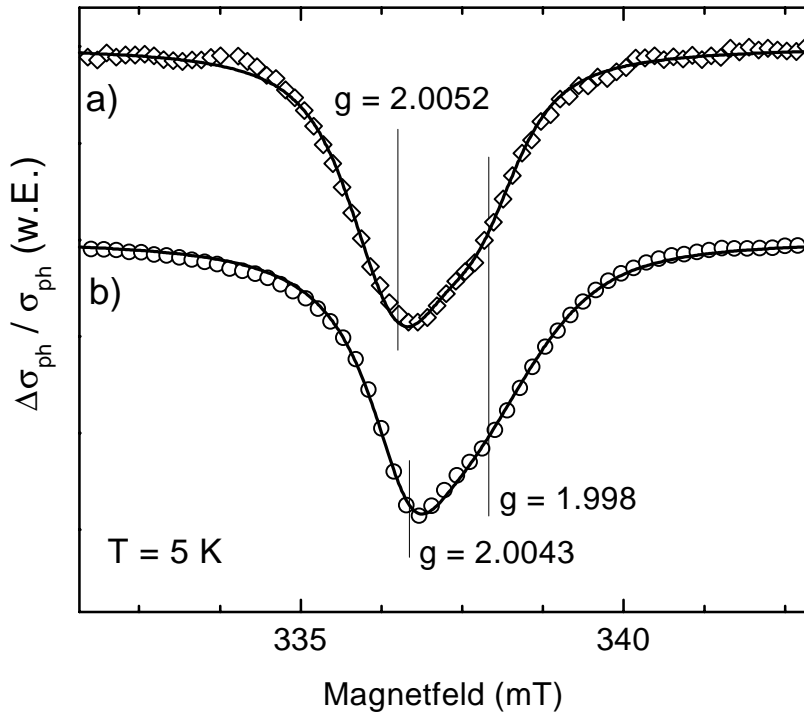
Aus dem Vergleich der Relationen (4.6) und (4.7) kann bezüglich der Zuordnung der CE-Zentren bei dieser Temperatur eine direkte Schlussfolgerung gezogen werden: Bei den in ESR detektierten Zentren handelt es sich auch unter Belichtung nicht um delokalisierte Elektronen im Leitungsband, sondern um lokalisierte Zustände. Wären nämlich diese CE-Zustände delokalisierte Elektronen, so wäre zu erwarten, dass die Photoleitfähigkeit proportional zu ihrer Konzentration ist, was offensichtlich nicht gefunden wird. Angesichts der Ähnlichkeiten der Ergebnisse für a-Si:H und  $\mu\text{c-Si:H}$  soll in der Diskussion hinterfragt werden, ob die für a-Si:H entwickelten Modellvorstellungen auf  $\mu\text{c-Si:H}$  übertragen werden können.

### 4.2.3 Spinabhängige Rekombination

Der Frage nach dem Rekombinationspartner der CE-Zentren, bzw. nach Rekombinationspfaden kann mit Hilfe von EDMR-Messungen nachgegangen werden. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass nur spinabhängige Rekombinationsprozesse detektiert werden können. Alle im Rahmen dieser Arbeit im Temperaturbereich  $T = 5 - 300$  K detektierten Photo-EDMR-Signale weisen ein negatives Vorzeichen auf, der Photostrom wird also unter resonanter Mikrowellenanregung erniedrigt. Die Signale können als die aus den ESR Untersuchungen bekannt-



**Abbildung 4.25:** EDMR-Spektrum ( $\Delta$ ) der Probe PU3 (a) und PB4 (b) bei kleiner Mikrowellenleistung (PU3:  $p_{mw} = 2$  mW, PB4:  $p_{mw} = 1$   $\mu\text{W}$ ). Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung als Superposition aus CE-Resonanz (--) und db1- (a) bzw. db2- (b) Signal (-·-) mit Fitparameter nach Tabelle 4.1. In Teil (b) ist zusätzlich das leistungsverbreiterte Spektrum (O) für  $p_{mw} = 300$  mW aufgetragen.

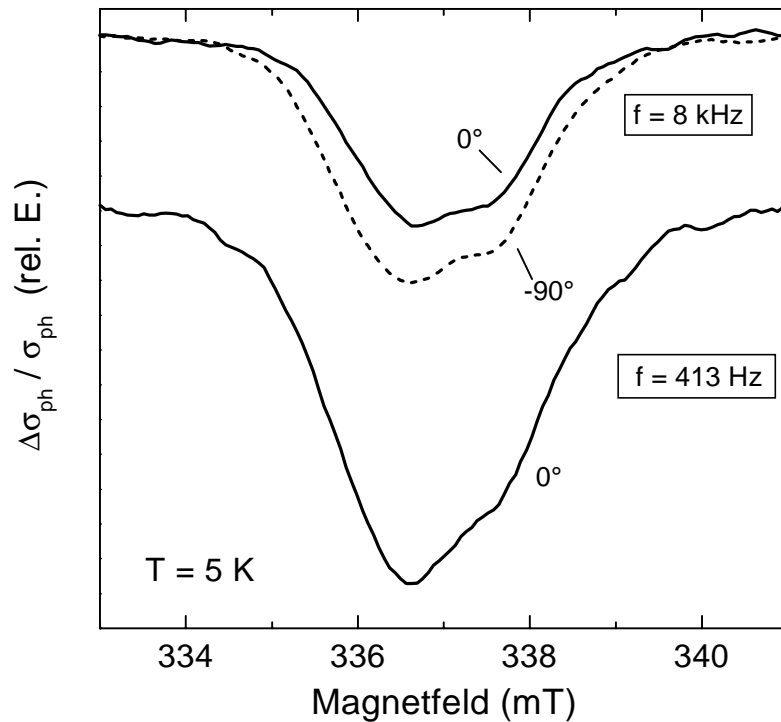


**Abbildung 4.26:** Photo-EDMR Signale für  $p_{mw} = 300\text{ mW}$  der Probe PU3 (a) und PB4 (b). (—) Anpassung mit Voigt-Linien als Superposition aus db- und CE-Linie. Details siehe Text.

ten db1-, db2- und CE-Resonanzen identifiziert werden (Abbildung 4.25). Sowohl  $g$ -Wert als auch Linienbreite der beiden Resonanzen stimmen gut mit den aus ESR-Messungen bestimmten Werten überein. Dabei wird in undotierten und leicht P-dotierten Proben ein Signal gefunden, welches als db1- und CE-Resonanz entfaltet werden kann (Abb. 4.25a). In bordotiertem  $\mu\text{c-Si:H}$  (Abb. 4.25b) wird dagegen das db2-Zentrum, ebenfalls in Verbindung mit der CE-Resonanz, detektiert. Damit werden db1 und db2 als rekombinationsaktive Defekte identifiziert. Auffällig ist, dass die lichtinduzierte Spindichte  $n$ - bzw.  $p$ -leitender Proben in ESR-Messungen in gleicher Weise vom db1- bzw. db2-Zentrum dominiert wird (Abb. 4.5). Die Intensität des db-Signals übersteigt im Falle des in Abb. 4.25a gezeigten Spektrums das CE-Signal um den Faktor 2.2, in Teil b) dagegen nur um den Faktor 1.2.

Die Messung bei wesentlich höheren Mikrowellenleistungen resultiert in einer erheblichen Verbreiterung der Signale (Abbildung 4.25b). Abbildung 4.26 zeigt, dass die leistungsverbreiterten Spektren gut als Superposition zweier Voigt-Linien<sup>17</sup> angepasst werden können. Dabei wurde für beide Linien (CE + db) die gleiche homogene Linienverbreiterung angenommen. Für die inhomogene Linienbreite (Gauß-Linie) wurden die ESR-Linienbreitenparameter nach Tabelle 4.1 angesetzt. Die CE-Linie wird somit in dieser Anpassung durch eine Gauß-Linie approximiert. Der Effekt der Leistungsverbreiterung soll im Zusammenhang mit den Modellvorstellungen zum Photo-EDMR Effekt in der Diskussion näher betrachtet werden. Aufgrund

<sup>17</sup> Konvolution einer Gauß- mit einer Lorentz-Linie



**Abbildung 4.27:** EDMR-Signal der Probe HU1 in Phase ( $0^\circ$ , —) und Quadratur ( $-90^\circ$ , ---) zur Magnetfeldmodulation für zwei Frequenzen  $f_{mod}$ ;  $p_{mw} = 200$  mW.

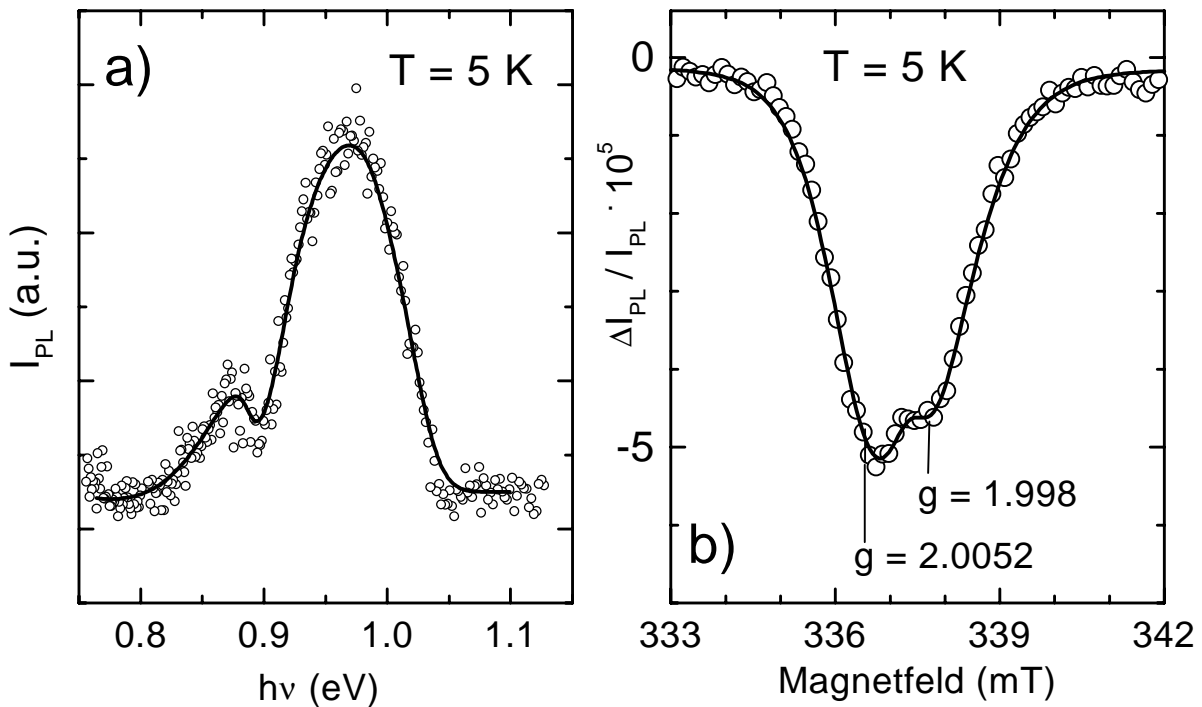
des wesentlich besseren Signal/Rauschverhältnisses wurden die folgenden Messungen generell bei hohen Mikrowellenleistungen zwischen 200 und 300 mW durchgeführt. Für die getroffenen Aussagen ist der Verbreiterungseffekt dabei unerheblich.

Zur Bewertung des oben gezeigten Ergebnisses bietet sich ein Vergleich mit EDMR-Untersuchungen an a-Si:H an. Der grundlegende Interpretationsansatz geht dabei auf Dersch et al. zurück [25]: Die in a-Si:H bei  $T = 150$  K gefundene Linie bei  $g = 2.0050$  wird einer Überlagerung der dangling bond Linie ( $g = 2.0055$ ) mit der Resonanz lokalisierter Elektronen im Ausläufer des Leitungsbandes ( $g = 2.0043$ ) zugeschrieben und damit der Rekombinationsprozess als Tunnelschritt zwischen diesen beiden Zentren identifiziert (e-db-Übergang). Es liegt daher nahe, das EDMR-Signal in  $\mu\text{c-Si:H}$  analog als einen Tunnelübergang aus einem CE-Zustand in ein neutrales db anzusehen (CE-db).

Als wichtiges Indiz für die Zuordnung der Resonanz zu einem Spinpaarübergang wurde im Fall von a-Si:H gewertet, dass das e-db Signal durch Variation der Modulationsfrequenz des Magnetfeldes  $f_{mod}$  nicht trennbar ist [25]. Abbildung 4.27 zeigt, dass dies auch für das CE-db Signal in  $\mu\text{c-Si:H}$  gilt. Im Falle der niedrigen Frequenz liegt keine Phasenverschiebung zwischen Modulation und Signal vor. Für  $f = 8$  kHz ist das Signal um etwa  $-45^\circ$  gegen die Feldmodulation verschoben, wobei die relativen Anteile des CE- und db-Signals im  $0^\circ$ - oder  $90^\circ$ -Signal unverändert bleiben. Dieses Ergebnis unterstützt somit die Vermutung, dass der Rekombinationsübergang von einem CE- auf ein db-Zentrum detektiert wird.

ODMR-Untersuchungen können darüber Aufschluss geben, ob ein Rekombinationsprozess strahlend oder strahlungslos erfolgt. Mikrokristallines Silizium zeigt selbst bei tiefen Temperaturen ( $T = 5$  K) eine sehr kleine Photolumineszenzausbeute ( $< 5\%$ ) [109], was zum einen auf die indirekte Bandlücke der kristallinen Phase zurückgeführt werden kann und zum anderen zeigt, dass selbst bei solchen Temperaturen strahlungslose Rekombination in diesem Materialsystem überwiegt. Abbildung 4.28a zeigt das bei  $T = 5$  K detektierte Photolumineszenzspektrum einer undotierten  $\mu\text{c-Si:H}$  Probe. Das Spektrum wird durch eine Struktur bei der Energie  $h\nu \approx 0.95$  eV dominiert. Ähnliche Spektren wurden auch von anderen Gruppen in mikrokristallinem und polykristallinem Silizium gefunden [109-111]. Der Ursprung der Photolumineszenz ist nicht abschließend geklärt, u.a. wird eine Rekombination zwischen Bandausläuferzuständen vorgeschlagen [111].

Für ODMR-Messungen wurde die integrale Photolumineszenz detektiert. An dieser Stelle soll nur auf das Signal eingegangen werden, das bei kleinen Modulationsfrequenzen ( $f = 133$  Hz) erhalten wurde. Diese Frequenz entspricht derjenigen, bei der EDMR-Messungen ein dispersionsfreies Signal ergeben. Das ODMR-Spektrum, welches bei  $T = 5$  K gemessen wurde, ist in Abbildung 4.28 gezeigt und ähnelt sehr stark dem EDMR-Signal in Abb. 4.29, welches an einer gleichartigen Probe gemessen wurde. Es ist daher naheliegend beide Signale demselben Prozess zuzuschreiben. Das Ergebnis steht im Einklang mit den Quenching-Signalen, die andere Gruppen in ODMR-Messungen an  $\mu\text{c-Si:H}$  erhalten haben [112-114]. Aufgrund eines

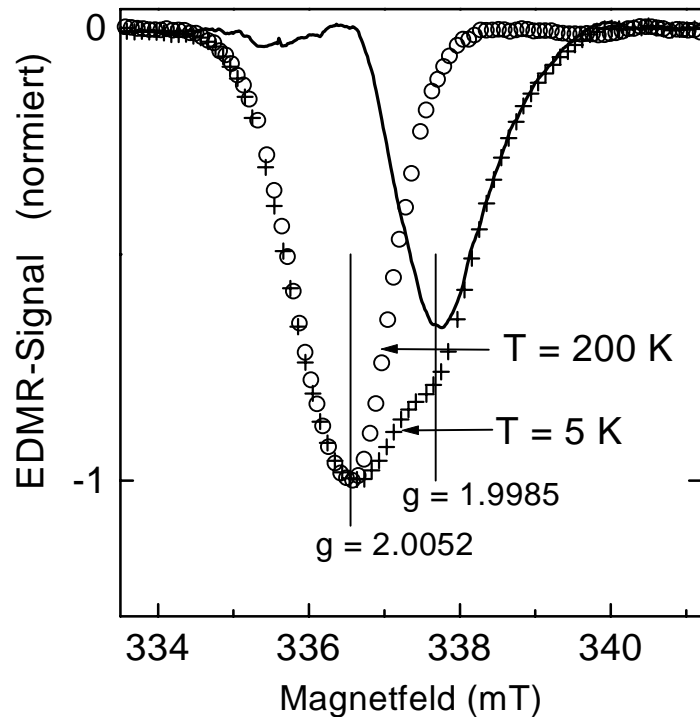


**Abbildung 4.28:** (a) Photolumineszenzspektrum und (b) ODMR-Spektrum ( $f_{\text{mod}} = 133$  Hz,  $p_{\text{mw}} = 200$  mW) der Probe HU1 bei  $T = 5$  K. Die durchgezogene Linie in (b) zeigt eine Anpassung als Superposition von db1- und CE-Linie.

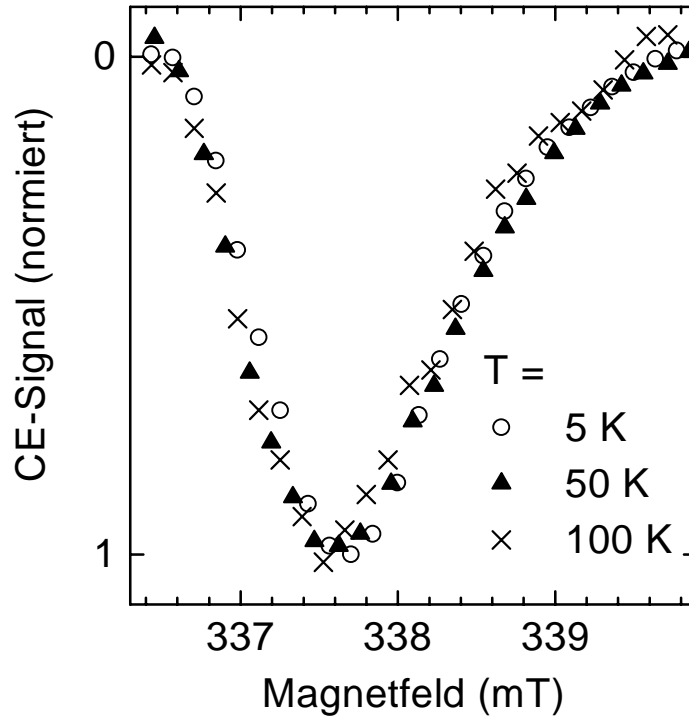
schlechten Signal / Rausch-Verhältnisses konnte jedoch bislang kein Quenching-Signal als CE-db-Linie aufgelöst werden. Da eine resonante Erniedrigung der Photolumineszenz beobachtet wird, kann der CE-db-Übergang als strahlungsloser Prozess identifiziert werden.

Nach der obigen Interpretation ist das im Photostrom gefundenen EDMR-Signal in  $\mu\text{c-Si:H}$  einem strahlungslosen Tunnelübergang von einem flachen CE-Zustand auf ein neutrales db zuzuordnen. Im folgenden wird die Temperaturabhängigkeit des EDMR-Signals untersucht, mit dem Ziel zu klären, ob der CE-db Übergang für alle Temperaturen relevant ist.

Abbildung 4.29 zeigt die für eine Messtemperatur von  $T = 5\text{ K}$  und  $T = 200\text{ K}$  erhaltenen Photo-EDMR-Signale (Probe HU1,  $N_{db} \approx 8 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ ), jeweils normiert auf ihren Maximalwert. Bei  $T = 5\text{ K}$  wird die oben besprochene Überlagerung von db- und CE-Signal detektiert. Der Beitrag der CE-Resonanz ist deutlich in der Hochfeldflanke des Spektrums zu erkennen. Bei  $T = 200\text{ K}$  (und darüber) besteht das Spektrum dagegen aus einer einzelnen Linie bei  $g = 2.0052(5)$  ( $\Delta H_{1/2} = 1.46\text{ mT}$ ). Da hier die Niederfeldflanke beider Spektren gut übereinstimmt, kann das 5 K-Signal durch Differenzbildung mit dem normierten 200 K-Spektrum entfaltet werden. Das Differenzspektrum (Abb. 4.29, durchgezogene Linie) besteht hierbei aus einer Linie ( $\Delta H_{1/2} = 1.33\text{ mT}$ ), die über ihren  $g$ -Wert ( $g = 1.9985(5)$ ) als CE-Resonanz identifiziert werden kann. Das Verschwinden der CE-Resonanz im EDMR-Spektrum bei hohen Temperaturen liefert so eine unabhängige Bestätigung der in Abb. 4.25 gezeigten Entfaltung.



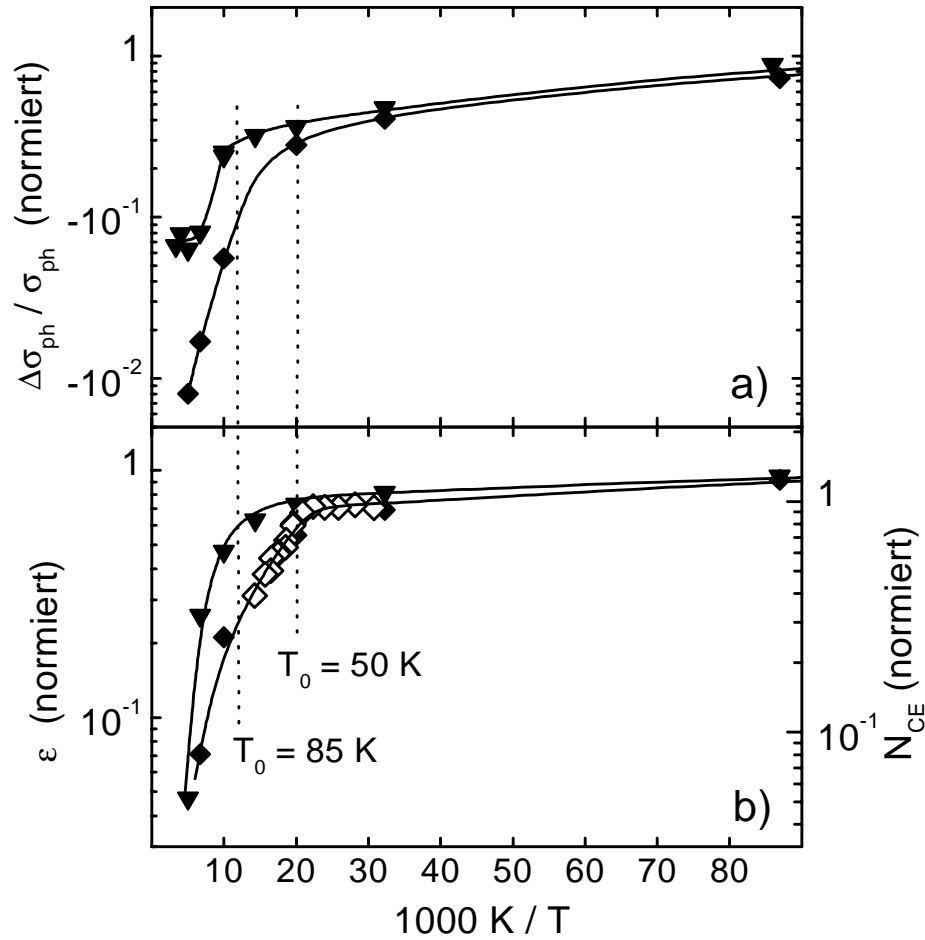
**Abbildung 4.29:** Normiertes EDMR-Spektrum für  $T = 200\text{ K}$  (O),  $T = 5\text{ K}$  (+) und Differenz der normierten Spektren (—) für Probe HU1;  $f_{mod} = 133\text{ s}^{-1}$ ,  $p_{mw} = 200\text{ mW}$ .



**Abbildung 4.30:** Linienform des CE Anteils für  $T = 5\text{ K}$ ,  $50\text{ K}$  und  $100\text{ K}$ , Probe HU1,  $p_{mw} = 200\text{ mW}$ . Details siehe Text.

Eine Veränderung der Linienparameter mit der Temperatur wird auch in amorphem Silizium beobachtet. Während die Resonanz dort für  $T = 150\text{ K}$  bei  $g = 2.0050$  detektiert wird, verschiebt sich der  $g$ -Wert bei Raumtemperatur zu  $g = 2.0055$ , dem  $g$ -Wert neutraler dangling bonds in  $a\text{-Si:H}$  [36]. Diese Verschiebung wird dort ebenfalls als Verschwinden der Tailelektronenresonanz im EDMR-Spektrum interpretiert [36]. Da die beiden Linienbeiträge in  $\mu\text{c-Si:H}$  eine größere  $g$ -Wert-Differenz aufweisen, lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Linienform hier wesentlich detaillierter untersuchen. Dabei ist zunächst zu klären, ob der Rückgang der CE-Amplitude im Spektrum auf einen temperaturabhängigen Linienverbreiterungseffekt zurückgeführt werden kann. Dies kann mit Hilfe der in Abbildung 4.29 gezeigten Entfaltungsprozedur durch Abzug des  $200\text{ K}$ -Spektrums erfolgen. Das Verhältnis  $\varepsilon = \Delta\sigma_{CE} / \Delta\sigma_{db}$  der CE- zur db-Signalamplitude beträgt für  $T = 100\text{ K}$  nur noch  $20\%$  des Wertes bei  $T = 5\text{ K}$ . In Abbildung 4.30 sind die Beiträge der CE-Linie für drei Temperaturen normiert aufgetragen. Die Linienform des CE-Anteils bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. Somit ist der „Einbruch“ der Hochfeldflanke bei höheren Temperaturen auf einen Rückgang der relativen CE-Signalintensität zurückzuführen und nicht auf eine Linienverbreiterung.

Nicht nur der Anteil  $\varepsilon$  des CE-Signals, sondern auch die EDMR-Signalamplitude selbst geht mit steigender Temperatur zurück. Da die Linienform des CE-Signals in undotierten Proben unabhängig von der Temperatur ist, kann zur Auswertung von  $\varepsilon$  die aus den Differenzspektren ermittelte Signalamplitude der CE-Resonanz herangezogen werden. Das Temperaturver-



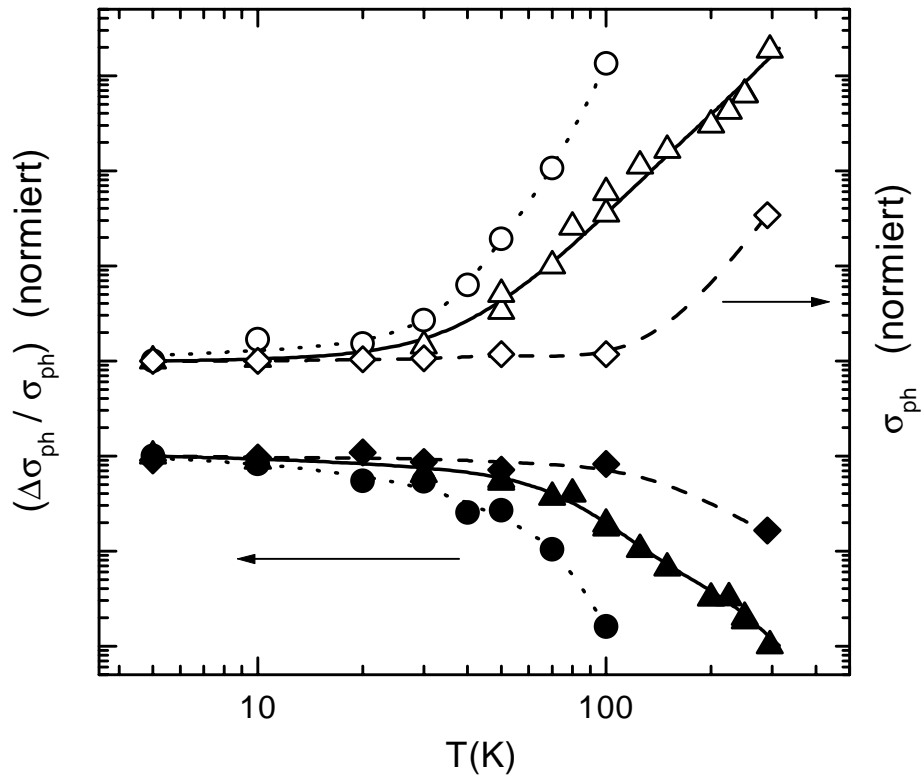
**Abbildung 4.31:** (a) EDMR Signalamplitude, normiert auf den Wert für  $T = 5 \text{ K}$  für Probe PU3 (▼) und HU1 (◆). (b) Relativer Anteil  $\varepsilon$  des CE-Signals am EDMR-Signal (▼, ◆) und normierte Spindichte der CE-Resonanz in ESR (Probe HU1, ◇). Die durchgezogenen Linien dienen der besseren Orientierung.

halten beider Größen wird in Abbildung 4.31 für zwei undotierte Proben gegenübergestellt. Beide Größen sind normiert auf ihren Wert bei  $T = 5 \text{ K}$  aufgetragen. Unterhalb einer Temperatur  $T_0$  hängen sowohl die Signalamplitude als auch  $\varepsilon$  nur schwach von der Temperatur ab, während beide oberhalb von  $T_0$  stärker abfallen. Insbesondere das Verhalten von  $\varepsilon$  erinnert dabei an die in Abbildung 4.9 gezeigte Temperaturabhängigkeit der CE-Spindichte. Daher ist in Abbildung 4.31b zusätzlich die in ESR gemessene, temperaturabhängige Dunkelspindichte der CE-Resonanz für eine Probe eingetragen. Die Daten wurden auf der Ordinate so skaliert, dass die „Knickpunkte“ der Daten zur Koinzidenz gebracht wurden. Die linke und rechte Ordinate umfassen dabei gleiche logarithmische Intervalle. Der Vergleich von  $N_{\text{CE}}$  und  $\varepsilon$  zeigt, dass der sinkende CE-Anteil  $\varepsilon$  in EDMR vermutlich auf eine thermische Entvölkerung der CE-Zentren zurückzuführen ist. Abbildung 4.31 verdeutlicht überdies, dass die Übergangstemperatur  $T_0$  von den Probeneigenschaften bzw. Depositionsbedingungen abhängen kann, wie es gleichermaßen auch für die Depopulation der CE-Zentren in ESR beobachtet wird (vgl. Abb. 4.9).

Die Korrelation des Rückgangs des CE-Anteils im EDMR-Signal mit der Depopulation von CE-Zentren legt nahe, dass die einzelne db-Linie, welche bei  $T = 300 \text{ K}$  das EDMR-Spektrum

bestimmt, einem anderen spinabhängigen Rekombinationsprozess als dem CE-db Übergang zugeordnet werden muss. Diese Vermutung wird in der Diskussion bekräftigt werden.

Bei der Diskussion von EDMR-Messergebnissen wird im allgemeinen der Temperaturabhängigkeit der Messergebnisse eine besondere Bedeutung zugesprochen, um die Anwendung eines EDMR-Modells zu begründen. Beispielsweise wird im Lepine-Modell eine  $T^2$ -Abhängigkeit postuliert, während nach dem KSM-Modell in erster Näherung eine temperaturunabhängige Signalamplitude erwartet wird. Das Temperaturverhalten in  $\mu\text{c-Si:H}$  hängt jedoch von den Eigenschaften der untersuchten Probe ab. Es wurde kein systematischer Zusammenhang mit den Parametern Dotierung oder Defektdichte festgestellt. Zwischen der Photoleitfähigkeit und  $\Delta\sigma_{ph}/\sigma_{ph}$  lässt sich aber ein Zusammenhang feststellen. In Abbildung 4.32 ist diese Aussage exemplarisch für drei Proben dargestellt. Zur Verdeutlichung des Effekts wurde hier eine doppelt logarithmische Darstellung gewählt und alle Größen auf die Messwerte bei  $T = 5\text{ K}$  normiert. Insbesondere bezieht sich die obige Aussage auf die Übergangstemperatur  $T_0$ , oberhalb der ein deutlicher Anstieg der Photoleitfähigkeit bzw. ein deutlicher Abfall des EDMR-Signals gemessen wird. Im allgemeinen besteht im Bereich höherer Temperaturen keine 1:1 Korrelation der beiden Größen, d.h. der relative Abfall der EDMR-Signalamplitude ist weniger stark ausgeprägt als der relative Anstieg der Photoleitfähigkeit. Wird  $\Delta\sigma_{ph}/\sigma_{ph}$  im Bereich hoher Temperaturen durch ein Potenzgesetz  $\Delta\sigma_{ph}/\sigma_{ph} \propto T^{-\beta}$  genähert,

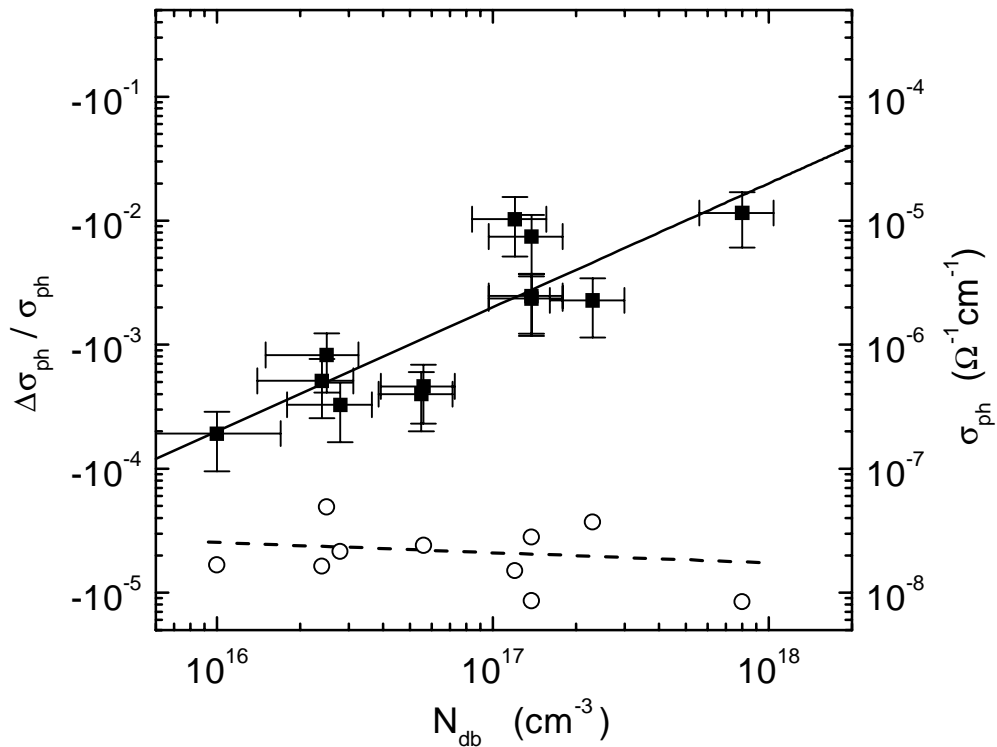


**Abbildung 4.32:** EDMR-Signalamplitude (geschlossene Symbole) ( $p_{mw} = 300\text{ mW}$ ) und Photostrom (offene Symbole), normiert auf den Wert bei  $T = 5\text{ K}$  für Probe PP4 (●), HU5 (▲) und HB1 (◆). Beide Ordinaten umfassen 7 Größenordnungen.

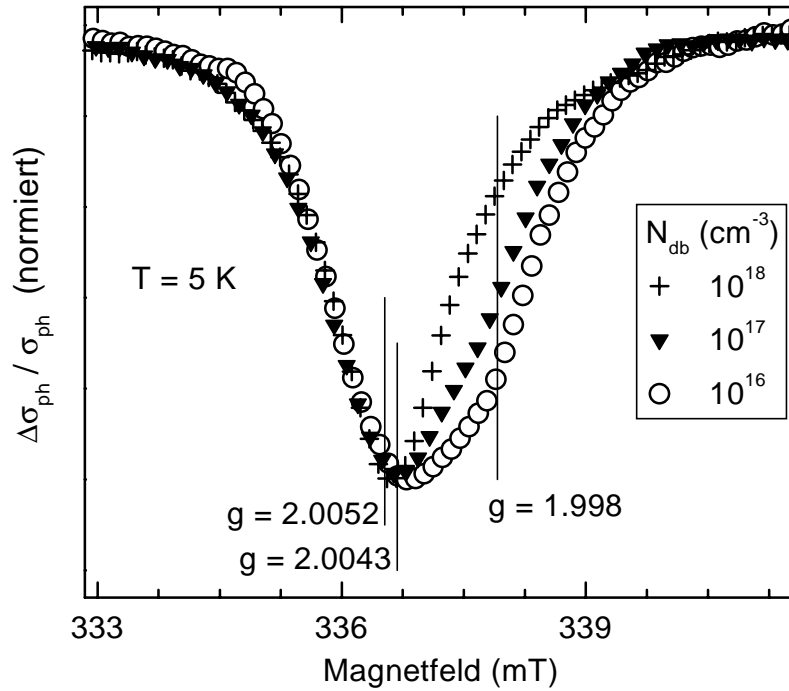


so werden für die untersuchten Proben Exponenten im Bereich  $\beta = 2 - 3$  bestimmt. Die Diskussion wird zeigen, dass dieser Abfall von  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph}$  vermutlich auf die Temperaturabhängigkeit der  $T_I$ -Zeit der db-Resonanz zurückzuführen ist. Die komplexe Abhängigkeit des Messergebnisses von den Probeneigenschaften lässt eine vollständige Anpassung der EDMR-Signalamplituden jedoch nicht sinnvoll erscheinen.

Eine wesentliche Frage bei der EDMR ist, ob der beobachtete spinabhängige Prozess der ratenbestimmende, dominante Rekombinationsschritt ist. Ein Zugang hierzu ergibt sich aus der Abhängigkeit der EDMR-Signalamplitude von der Defektdichte (vgl. Kapitel 5.2.3). Die Defektdichte  $N_{db}$  wurde jeweils bei Raumtemperatur mit Hilfe einer cw-ESR Messung bestimmt. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht systematisch variiert, sondern ist „zufällige“ Folge unterschiedlicher Depositionsbedingungen. Die bei  $T = 5$  K und  $p_{mw} = 300$  mW gemessenen Signalamplituden sind in Abbildung 4.33 gegen  $N_{db}$  aufgetragen. Die Datenpunkte entstammen Messungen an Proben aus allen drei Depositionsverfahren PECVD, Hot-Wire-CVD und ECR-CVD. Eine systematische Abhängigkeit vom Depositionsverfahren wird nicht gefunden. Trotz Streuung der Messpunkte lässt sich eine lineare Korrelation zwischen  $N_{db}$  und  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph}$  erkennen. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass eine maximale Signalamplitude von  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph} = -10^{-2}$  gefunden wird. Diese Amplitude ist für ein EDMR-Signal recht groß und legt nahe, dass die spinabhängige Rekombination über neutrale db-Defekte ein wichtiger Rekombinationspfad in  $\mu$ c-Si:H ist (vgl. Kapitel 5.2.3.2). Allerdings zeigt Abbildung 4.33 auch,



**Abbildung 4.33:** EDMR-Signalamplitude für  $T = 5$  K,  $p_{mw} = 300$  mW, aufgetragen gegen die db-Spindichte. Die durchgezogene Linie veranschaulicht eine lineare Korrelation, die gestrichelte dient der besseren Orientierung.



**Abbildung 4.34:** EDMR-Spektren, gemessen bei  $T = 5$  K für verschiedene db-Defektdichten (Proben PU3, HU4, EU3); Mikrowellenleistung  $p_{mw} = 300$  mW.

dass die Photoleitfähigkeit praktisch nicht von der Defektdichte abhängt. Während ein solches Ergebnis für hohe Temperaturen direkt nahe legen würde, dass die Rekombination über db-Defekte kein dominanter Rekombinationskanal ist, muss dieser Schluss für tiefe Temperaturen, wie die Diskussion zeigen wird, nicht unbedingt zutreffen.

Neben der Signalamplitude hängt auch die Linienform des EDMR-Signals von der Defektdichte ab. In Abbildung 4.34 sind die für  $T = 5$  K und  $p_{mw} = 300$  mW gemessenen Spektren dreier Proben unterschiedlicher Defektdichte dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass der Anteil der CE-Linie mit steigender Defektdichte abnimmt. Diese Tendenz wurde für alle untersuchten Proben bestätigt. Im Falle der Probe mit der größten Defektdichte ist ein Anteil der CE-Linie am Spektrum nicht mehr nachzuweisen. Die Diskussion wird zeigen, dass dieses Ergebnis nur durch die Verschiebung der relativen Anteile zweier verschiedener spinabhängiger Rekombinationspfade über db-Zustände verstanden werden kann.

## Kapitel 5: Diskussion

Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die aus ESR-Messungen gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der mikroskopischen Zuordnung der detektierten Resonanzen diskutiert. Dabei wird das besondere Interesse der CE-Resonanz gelten. Auf Basis der Ergebnisse wird ein Zustandsdichtemodell für die paramagnetischen Zentren in  $\mu\text{c-Si:H}$  entworfen. Der zweite Teil widmet sich der Frage nach Transport- und Rekombinationsmechanismen in  $\mu\text{c-Si:H}$ . Es wird gezeigt, dass sich die Messergebnisse auf der Grundlage des im ersten Teil entworfenen Zustandsdichtemodells verstehen lassen. Eine wichtige Frage hierbei ist, ob die spinabhängige Rekombination der ratenlimitierende Prozess des dominanten Rekombinationskanals sein kann. Die qualitative Diskussion der spinabhängigen Rekombinationsprozesse im zweiten Teil der Diskussion lässt einige Fragen offen, welche eine vertiefte Diskussion des EDMR-Effektes erfordern. Hierzu wird im letzten Teil ein bestehendes EDMR-Modell [36] erweitert und es wird aufgezeigt, welche Informationen aus der Signalamplitude, der Linienbreite und dem Sättigungsverhalten der EDMR-Resonanzen über die Natur und Kinetik der spinabhängigen Prozesse gewonnen werden können.

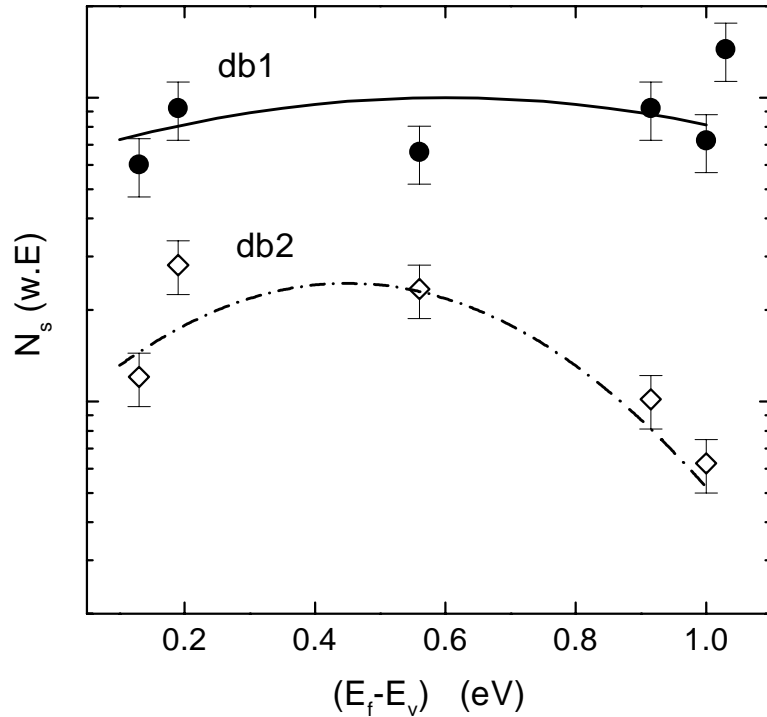
### 5.1 Die Natur der paramagnetischen Zentren in $\mu\text{c-Si:H}$

Mikrokristallines Silizium wird oft als inhomogene Mischphase aus amorphen, gestörten und kristallinen Anteilen beschrieben [6, 7, 41]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten gibt es aber keine Hinweise auf die typischen Resonanzen von amorphem Silizium, d.h. weder auf dangling bond Zentren bei  $g = 2.0055$ , noch auf Elektronen oder Löcher in Tailzuständen bei  $g = 2.0043$  oder  $g \approx 2.01$ . Die db2-Linie bei  $g = 2.0043$  kann nicht von Leitungsbandausläuferzuständen in einer amorphen Phase herrühren, weil sie zum einen vor allem in B-dotiertem  $\mu\text{c-Si:H}$  gefunden wird und zum anderen ein solcher Zustand durch Sättigungsmessungen für  $T > 150$  K leicht vom db1-Zentrum separierbar wäre [52], was hingegen nicht beobachtet wird. Die Struktur bei  $g \approx 2.01$  innerhalb der CH-Resonanz kann aufgrund ihrer Breite von  $\Delta H_{1/2} \approx 5$  mT ebenfalls kaum auf Löcher innerhalb von Valenzbandausläuferzuständen einer amorphen Phase ( $\Delta H_{1/2} \approx 2$  mT [91, 92]) zurückgeführt werden. Dennoch kann nicht gefolgert werden, dass es in den untersuchten  $\mu\text{c-Si:H}$  Schichten keine amorphen Phasen gibt. Es ist denkbar, dass lediglich aufgrund eines vernachlässigbaren Volumenanteils das Signal dieser Phase nicht detektiert wird. Allerdings wird auch in EDMR-Messungen keines der aus a-Si:H bekannten (vgl. [93]) Signale gefunden, was nahe legt, dass amorphe Phasen in den untersuchten Schichten für Rekombinationsprozesse nicht von Bedeutung sind. Die ESR-Ergebnisse sind somit nicht in einem 2-Phasen-Modell aus a-Si:H und c-Si zu diskutieren. Dies bedeutet jedoch nicht, dass  $\mu\text{c-Si:H}$  als homogenes System anzusehen ist. Der

Struktur von  $\mu\text{c-Si:H}$  führt zu der Fragestellung, inwieweit die beobachteten Resonanzen den Kristalliten, Kristallitgrenzen bzw. Kolumnengrenzen zuzuordnen sind. Zhou et al. finden durch Untersuchung der Kernspinmodulation des Elektronenspinechos (ESEM), dass es dangling bonds in wasserstoffreicher Umgebung gibt, die CE-Zentren hingegen in wasserstoffarmer Umgebung lokalisiert sind [115]. Solche Ergebnisse legen die Zuordnung zu verschiedenen strukturellen Bereichen in der Probe nahe, allerdings konnten sie bislang nicht bestätigt werden [116]. Die ESR-Ergebnisse in dieser Arbeit lassen keine direkte strukturelle Zuordnung der verschiedenen Resonanzen zu. Es ist dennoch sehr plausibel, die db- und, wie sich zeigen wird, zum Teil auch CE- und CH-Zustände Kristallit- und/oder Kolumnengrenzen zuzuordnen. Neben einer strukturellen Inhomogenität ist für die Bewertung der Ergebnisse die Inhomogenität des elektrostatischen Potentials zu berücksichtigen. Diese bewirkt eine Verbreiterung des Energiebereichs, in dem ein Zentrum paramagnetisch besetzt ist und detektiert werden kann. Eine Abschätzung über die Höhe solcher Fluktuationen ist aus Barrierenhöhen abzuleiten, die mit Hilfe von Transportuntersuchungen bestimmt werden [10, 42].

### 5.1.1 Die Resonanzen db1 und db2

Die Resonanzen bei den  $g$ -Werten  $g = 2.0052$  (db1) und  $g = 2.0043$  (db2) werden in der Literatur „dangling-bond“-artigen Defekten zugeschrieben [75]. Eine solche Zuordnung ist keineswegs trivial. Aus der Linienform kann aufgrund der inhomogenen Verbreiterung (Gauß-Profil) keine Information zur mikroskopischen Struktur der Zentren gewonnen werden. Die Zuordnung muss somit anhand der gemessenen effektiven  $g$ -Werte durch Vergleich mit Resonanzen in ähnlichen Systemen erfolgen. Der  $g$ -Wert des db1-Zentrums entspricht dem von dangling bonds in polykristallinem Silizium [117]. Aber auch der  $g$ -Wert des db2-Zentrums liegt im Bereich der  $g$ -Werte, die für db-Defekte in Silizium und an Siliziumgrenzflächen gefunden werden [117]. Ein weiteres Argument für eine solche Zuordnung ergibt sich aus der guten Übereinstimmung zwischen den  $T_1$ -Zeiten der db-Resonanz in  $\mu\text{c-Si:H}$  (eine Trennung zwischen db1 und db2 ist bislang experimentell nicht erfolgt) und der db-Resonanz in  $\text{a-Si:H}$  [51]. Die Methode der Wahl zur weiteren Aufklärung der Struktur der Zentren ist die Analyse der Hyperfeinwechselwirkung in Schichten die mit  $^{29}\text{Si}$  angereichert sind. Eine Resonanz bei  $g = 2.0053(4)$  in einer mikrokristallinen Schicht, die durch Festphasenkristallisation eines  $^{29}\text{Si}$ -angereicherten  $\text{a-Si:H}$  Films hergestellt wurde, konnte mit dieser Methode zweifelsfrei einem Si-db zugeordnet werden [117]. Auch wenn die Identität dieser Resonanz mit dem db1-Zentrum in aus der Gasphase abgeschiedenem  $\mu\text{c-Si:H}$  damit nicht bewiesen ist, erscheint sie dennoch sehr wahrscheinlich. Zur Struktur der db2 Resonanz liegen dagegen keine derartigen Ergebnisse vor, so dass die Frage nach dem strukturellen Unterschied der beiden db-Zentren hier nicht beantwortet werden kann. Allerdings wurden in dieser Arbeit sowohl db1 als auch db2 zusammen mit der CE-Linie als Quenching-Signal in EDMR beobachtet (Abb. 4.25), wodurch auch der db2-Zustand als tiefer, rekombinationsaktiver Defekt identifiziert wird.



**Abbildung 5.1:** Spindichten der db1- und db2-Resonanz, aufgetragen gegen die Position der Fermienergie. Die Linien sind berechnete Spindichten auf Grund einer Einfachbesetzung eines amphoteren Zustandes mit den Parametern:  $E_{db1} = 0.3 \text{ eV}$ ,  $U = 0.6 \text{ eV}$ ,  $\Delta E_{db1} = 0.6 \text{ eV}$  (—);  $E_{db2} = 0.3 \text{ eV}$ ,  $U = 0.3 \text{ eV}$ ,  $\Delta E_{db2} = 0.3 \text{ eV}$  (- - -).

Neben  $g$ -Wert und Linienbreite unterscheiden sich db1 und db2 in ihrer energetischen Verteilung über die Bandlücke. In Abbildung 5.1 sind die Spindichten  $N_{db1}(E_f - E_v)$  und  $N_{db2}(E_f - E_v)$  dargestellt. Eine Abschätzung der Lage des Fermienergielevels für die Messtemperatur  $T = 30 \text{ K}$  wurde dabei mit Hilfe von Daten von Ruff [42] vorgenommen<sup>18</sup>. Ruff findet im Bereich  $200 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$  eine lineare Abhängigkeit für  $E_f(T)$ . Diese Daten werden zur Abschätzung von  $E_f(T = 30 \text{ K})$  linear extrapoliert. Die lineare Extrapolation ist als grobe Näherung anzusehen, ein besserer Zugang zu  $E_f(T = 30 \text{ K})$  ist jedoch leider nicht verfügbar. Das Fermienergielevel der vollständig kompensierten Probe (PB1) wird als  $E_f - E_v = E_g/2$  angesetzt, wobei für  $E_g$  der Wert der Bandlücke kristallinen Siliziums ( $\approx 1.15 \text{ eV}$  bei  $T = 30 \text{ K}$ ) angenommen wird. Da die Proben PP1 und PP2 außerhalb des von Ruff untersuchten Dotierungsbereichs liegen, kann auf Grundlage seiner Daten das Fermienergielevel dieser Proben nur grob im Intervall  $120 \text{ meV} > E_c - E_f > E_c - E_p$  abgeschätzt werden, wobei das Niveau des P-Donators wie in c-Si als  $E_c - E_p \approx 44 \text{ meV}$  angenommen wird. Die sich hieraus ergebende Unsicherheit ist für die folgenden Betrachtungen jedoch belanglos.

In Abbildung 5.1 sind außerdem zwei errechnete Energieabhängigkeiten der Spindichte amphoterer Defekte dargestellt. Für die Berechnung wurde angenommen, dass die Defektdichte  $n_{db}$  (in  $\text{cm}^{-3}$ ) unabhängig von der Dotierung ist und die Zustandsdichte  $g(E)$  nach

<sup>18</sup> Die von Ruff untersuchten Proben wurden in der gleichen Depositionsanlage und unter gleichen Bedingungen hergestellt wie die hier untersuchten Proben.

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{n_{db}}{\Delta E_{db}} \exp\left(-\frac{(E - E_{db})^2}{2 \cdot \Delta E_{db}^2}\right) \quad (5.1)$$

gaußverteilt ist.  $E_{db}$  bezeichnet die mittlere energetische Lage des Defekts. Die Verteilungsbreite  $\Delta E_{db}$  beinhaltet sowohl die Unordnungsverbreiterung der Defektenergie als auch Schwankungen des elektrostatischen Potentials. Ferner wurde von einer positiven Korrelationsenergie  $U$  ausgegangen [117], so dass die Besetzungsfunktion für Einfachbesetzung des Zentrums [118] für  $\Delta E_{db} \gg kT$  durch Sprungfunktionen  $\Theta(E)$  angenähert werden kann<sup>19</sup>:

$$f(E - E_f) \approx \Theta(E_f - E) \cdot \Theta(E - E_f + U). \quad (5.2)$$

Der Einfluss der Parameter  $E_{db}$  und  $\Delta E_{db}$  auf das Ergebnis ist unmittelbar einsichtig. Die Korrelationsenergie wirkt sich in zweierlei Weise aus: Zum einen verschiebt  $U$  das Maximum der Verteilung gegenüber  $E_{db}$  zu höheren Energien, zum anderen steigt das Verhältnis der in ESR detektierten Spindichte  $N_{db}$  zur Defektdichte  $n_{db}$  mit  $U$  an. Eine eindeutige Anpassung der Messdaten mit Hilfe der Parameter  $E_{db}$ ,  $\Delta E_{db}$  und  $U$  ist daher nicht möglich. Im Fall der db2-Resonanz zeigt Abbildung 5.1 jedoch, dass  $E_{db}$  in der unteren Hälfte der Bandlücke liegen muss. Die neutralen dangling bonds in a-Si:H [93] und an der Si-SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche [119, 120] sind jeweils in der unteren Hälfte der Bandlücke angesiedelt. Setzt man in Anlehnung an P<sub>b</sub>-Zentren an der Si-SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche für beide Zentren  $E_{db} - E_v = 0.3$  eV [121], so lassen sich die Messergebnisse gut mit  $U(\text{db1}) = 0.6$  eV,  $\Delta E_{db1} = 0.6$  eV und  $U(\text{db2}) = 0.3$  eV,  $\Delta E_{db2} = 0.3$  eV beschreiben, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist. Es ist wichtig zu betonen, dass die gerechneten Kurven in Abbildung 5.1 nur eine mögliche Anpassung darstellen. Gesichert ist lediglich, dass die Verteilungsbreite für das db1-Zentrum größer ist als für db2, was im Einklang mit den Ergebnissen von Müller et al. [78] steht.

Es fällt auf, dass sich das db1- und db2-Zentrum qualitativ ähnlich beschreiben lassen wie das P<sub>b0</sub>- und P<sub>b1</sub>-Zentrum an der (100) orientierten Si-SiO<sub>2</sub> Grenzfläche. Beim P<sub>b0</sub>- und P<sub>b1</sub>-Zentrum handelt es sich um ein Silizium dangling bond mit drei rückwärtigen Si-Si-Bindungen. Der Unterschied besteht lediglich in einer leicht verschiedenen Bindungskonfiguration, die sich auch in etwas verschiedenen  $g$ -Tensoren ausdrückt [121, 122]. Lenahan findet für  $U(\text{P}_{b0}) \approx 0.6$  eV und  $U(\text{P}_{b1}) \approx 0.4$  eV. Außerdem findet er eine breitere Verteilung  $\Delta E$  für das P<sub>b0</sub>- als für das P<sub>b1</sub>-Zentrum [121]. Interessant ist, dass die Simulation der Pulverspektren des P<sub>b0</sub>- und P<sub>b1</sub>-Zentrums mit großen Linienbreiten ( $\Delta H_{1/2} = 0.8$  mT) effektive  $g$ -Werte ergibt, deren relative Verschiebung zueinander mit der Differenz der db1- und db2- $g$ -Werte vergleichbar ist. Es ist daher möglich, dass es sich bei den beiden db-Zentren in  $\mu\text{c-Si:H}$  um Silizium dangling bonds mit verschiedenen lokalen Umgebungen handelt. Eine Beteiligung von Fremdatomen wie Sauerstoff an der db2-Struktur, wie sie mehrfach postuliert wurde [39, 76], ist daher zur Erklärung des Ergebnisses nicht unbedingt erforderlich. Auch die Beobachtung, dass die db2-Struktur nach „Alterung“ verstärkt auftritt [39] ist kein hinreichendes Indiz, da

<sup>19</sup>  $\Theta(E) = 1$  für  $E \geq 0$ ,  $\Theta(E) = 0$  für  $E < 0$

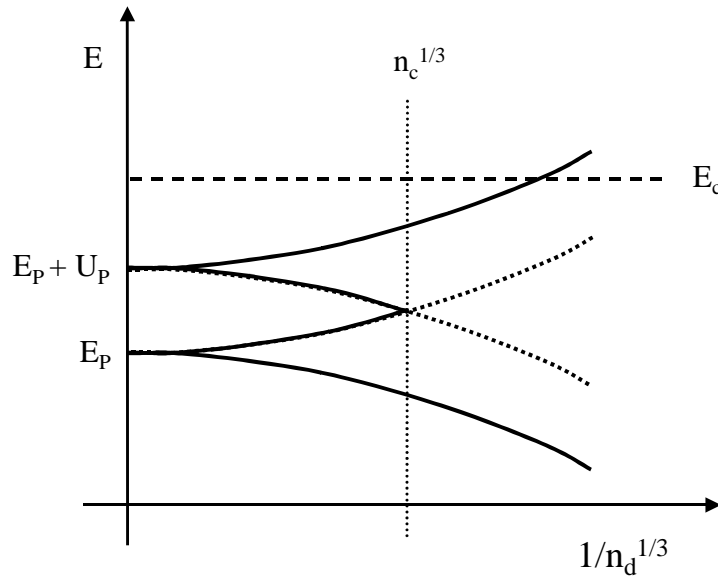
die Wechselwirkung mit Sauerstoff zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus führen kann [13, 19].

Setzt man den von Ruff bestimmten Wert für die Höhe der Potentialfluktuationen von etwa 100 mV als Orientierungswert für die Schwankung des elektrostatischen Potentials an, so kann man schließen, dass  $\Delta E_{db}$  für beide db-Zentren durch einen Unordnungseffekt (Verspannungen) bestimmt wird. In diesem Zusammenhang ist eine Betrachtung der unterschiedlichen Linienbreiten ( $\Delta H_{1/2}(\text{db1}) \approx 1.3$  mT,  $\Delta H_{1/2}(\text{db2}) \approx 0.8$  mT) interessant. ESR-Messungen in X- und Q-Band zeigen, dass diese Linienbreiten größtenteils auf eine  $g$ -Wert-Verteilung und nicht auf unaufgelöste Hyperfeinwechselwirkungen zurückzuführen sind [104]. Nach Gl. (3.7) hängt der  $g$ -Wert eines Zentrums unter anderem von seiner energetischen Lage ab. Für große  $\Delta E_{db}$  ist daher eine große  $g$ -Wert-Verteilungsbreite und damit eine große Linienbreite zu erwarten<sup>20</sup>. Es ist somit vorstellbar, dass die verschiedenen Linienbreiten des db1- und db2-Zentrums ( $\Delta H_{1/2}(\text{db1}) > \Delta H_{1/2}(\text{db2})$ ) auf die unterschiedlich großen energetischen Verteilungsbreiten ( $\Delta E_{db1} > \Delta E_{db2}$ ) zurückzuführen sind. Die Frage, ob sich db1 und db2 räumlich isoliert an unterschiedlichen lokalen Strukturen wie Kristallitgrenzen oder Kolumnengrenzen befinden, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

### 5.1.2 Die CE-Resonanz

Die bisher umfangreichsten Arbeiten zur Zuordnung der CE-Resonanz wurden von einer Gruppe am Forschungszentrum Jülich durchgeführt [16, 17, 21, 51]. Die Autoren ordnen das CE-Signal bei tiefen Temperaturen ( $T < 20$  K) lokalisierten Zuständen zu, was vor allem damit begründet wird, dass die Leitfähigkeit in diesem Temperaturbereich mit einem Hoppingtransportmodell beschreibbar ist [16, 96]. Bei  $T = 300$  K wird das Signal hingegen Elektronen im Leitungsband von  $\mu\text{c-Si:H}$  zugeschrieben [16]. Um zu erklären, dass auch bei kleinen Dotierungen keine relevante Spindichte als  $^{31}\text{P}$ -hyperfeinaufgespaltenes Signal detektiert wird, wurde der Vorschlag von Kondo [18] aufgegriffen und die Existenz von Tailzuständen unterhalb des P-Donatorniveaus postuliert [16]. Weil nominell undotierte Filme in der Regel n-leitend sind, kommen aber auch andere, verunreinigungsbedingte flache Zustände als Ursprung der CE-Resonanz in Betracht. Als gesichert kann angesehen werden, dass das CE-Signal für  $n_P < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und tiefe Temperaturen nicht auf delokalisierte Zustände in einem Band, d.h. auch nicht auf in „Potentialmulden“ lokalisierte Elektronen zurückzuführen ist. In diesem Falle würde unterhalb der Entartungstemperatur  $T_E$  Pauli-Paramagnetismus erwartet, was jedoch nicht gefunden wird. Aufgrund des  $g$ -Wertes und wegen  $N_{CE}(T < 40 \text{ K}) \approx n_{\text{Hall}}(300 \text{ K})$  müssen die lokalisierten CE-Zustände aber flache Zustände sein (vgl. [16], Abb. 4.7). In c-Si zeigen sowohl Leitungsbandelektronen [61, 62] als auch flache Donatoren [60]  $g$ -Werte in der Nähe der für das CE-Signal gefundenen Werte ( $g = 1.996 -$

<sup>20</sup> Eine gaußförmige Resonanz ergibt sich dann, wenn diese  $g$ -Wert-Verteilungsbreite mindestens vergleichbar groß ist wie die Anisotropie des  $g$ -Tensors.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung des Metall-Isolator-Überganges (in Anlehnung an [83]): Als Folge der Störpotentiale der Donatorrümpfe bildet sich mit zunehmender Dotierung das untere ( $P_4^0$ ) und obere ( $P_4^-$ ) Hubbard-Band aus. Mit kleiner werdendem mittleren Donatorabstand  $1/n_p^{1/3}$  weiten beide Bänder auf und überlappen bei der Konzentration  $n_p = n_c$  des MI-Übergangs.

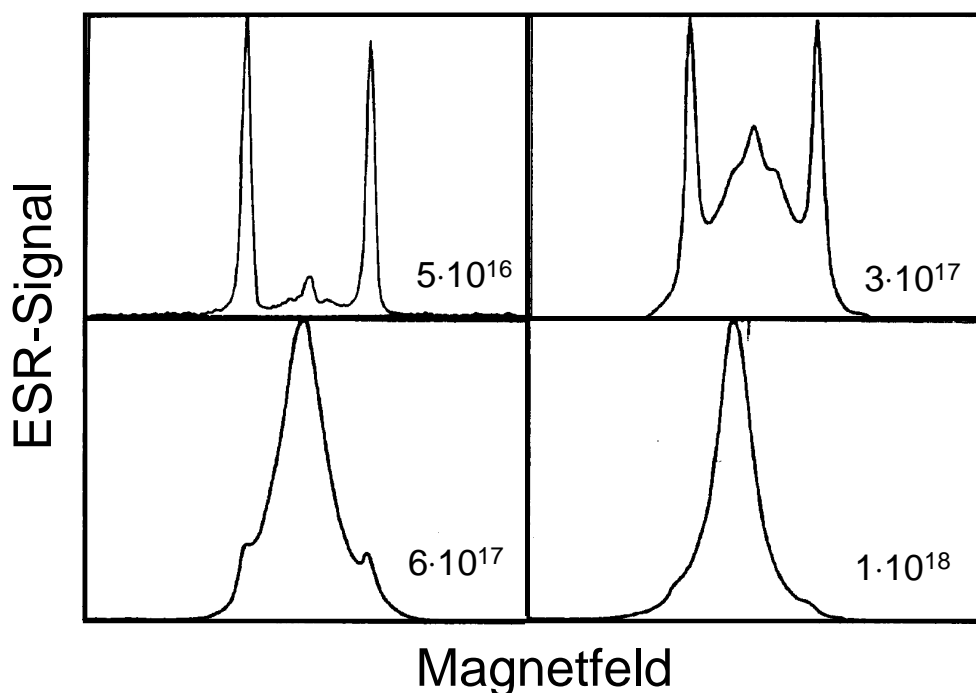
1.999). Anhand von  $T_I$ -Messungen kann nicht zwischen flachen Zuständen und freien Elektronen unterschieden werden, weil die  $T_I$ -Zeit flacher, lokalisierter Zustände durch die Wechselwirkung mit Leitungsbandelektronen bestimmt sein kann [66]. Im folgenden werden nochmals einige experimentelle Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst, die Aufschluss über die mikroskopische Zuordnung des CE-Signals geben:

- Oberhalb  $n_p = n_c = 3\text{-}6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  wird ein Metall-Isolator-Übergang (MI-Übergang) beobachtet (Pauli-Paramagnetismus). Für Dotierungen  $n_p > n_c$  zeigt ein Anteil der CE-Zentren Curieverhalten. Dessen Spindichte beträgt  $N_{CE}^{Curie} \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (ECR-CVD-Proben). In der Nähe des MI-Übergangs ( $n_p < n_c$ ) hat die Linienbreite des CE-Signals ein lokales Maximum.
- In undotierten Proben wird  $N_{CE}$  durch Belichtung erhöht, in höher dotierten Proben ( $n_p \geq 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) kann  $N_{CE}$  durch IR-Licht unter den Dunkelwert erniedrigt werden.
- CE-Zustände können oberhalb einer Temperatur  $T_0$ , die von den Probeneigenschaften abhängt, thermisch entleert werden.

Der MI-Übergang wird in  $\mu\text{c-Si:H}$  bei einer ähnlichen P-Dotierung ( $n_c \approx 3\text{-}6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) gefunden wie in c-Si ( $n_c = 3.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [83]). Unter der Annahme, dass der Übergang wie in c-Si:P als Verschmelzen des oberen und unteren Donator-Störbandes verstanden werden kann (vgl. Abb. 5.2), kann hieraus geschlossen werden, dass sich das Ferminiveau in  $\mu\text{c-Si:H}$  für  $n_p = n_c$  auf der Höhe des P-Donatorniveaus befindet. Wird die gleiche Tiefe des P-Donatorniveaus wie in c-Si angenommen, so gilt also für  $n \approx n_c$ :  $E_c - E_f \approx 44 \text{ meV}$ .

Somit tragen P-Donatorzustände für Dotierungen oberhalb  $n_c$  zum CE-Signal bei. Es liegt auch nahe anzunehmen, dass das lokale Maximum der Linienbreite in  $\mu\text{c-Si:H}$  für eine Dotie-





**Abbildung 5.3:** ESR-Spektren P-dotierten kristallinen Siliziums bei  $T = 1.2\text{ K}$  für verschiedene Dotierungen  $n_p$ , entnommen aus [81]. Der Magnetfeldbereich beträgt in allen Abbildungen  $15\text{ mT}$ .

rung knapp unterhalb  $n_c$  auf die Hyperfeinwechselwirkung in Donatorclustern zurückzuführen ist, zumal das Verhalten der Linienbreite für Dotierungen oberhalb dieses Maximums qualitativ mit dem der P-Donator-Clusterlinie in  $\text{c-Si:P}$  übereinstimmt [80-82] (vgl. Abb. 5.3). Eine Clusterlinie mit  $\Delta H_{1/2} \approx 2\text{ mT}$  wird in  $\text{c-Si}$  jedoch schon bei  $n_p \approx 5 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$  gefunden (vgl. Abb. 4.11). Warum eine Linienbreite in dieser Größe in  $\mu\text{c-Si:H}$  erst bei  $n_p \approx 2 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  beobachtet wird ist unklar. Mögliche Ursachen sind eine stärkere Lokalisierung der P-Donatorwellenfunktionen oder der Umstand, dass P-Donatoren erst bei höherer Dotierung besetzt werden (die Austauschwechselwirkung erfolgt zwischen besetzten Donatoren). Die Annahme, dass die Linienverbreiterung der CE-Linie auf den Beitrag von Donatorclustern zurückzuführen ist, wird unterstützt durch die Tatsache, dass sich der  $g$ -Wert für  $n_p \approx 2 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  zu  $g \approx 1.9985(5)$  verschiebt (Abb. 4.19). Dieser Wert ist identisch mit dem  $g$ -Wert von P-Donatorclustern in  $\text{c-Si}$  [123]. Das lokale Maximum der Linienbreite ist dagegen kaum als Folge einer dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung erklärbar, da für die beobachtete Linienbreite von  $\Delta H_{1/2} \approx 2\text{ mT}$  eine lokale Spinkonzentration von  $10^{21}\text{ cm}^{-3}$  erforderlich wäre [64]. Bei einer solchen Konzentration wäre jedoch eine starke Überlappung der Wellenfunktionen und somit eine stark austauschverschmälerte Linie zu erwarten. Dies steht im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen.

Es kann somit geschlossen werden, dass in  $\mu\text{c-Si:H}$  für Dotierungen oberhalb von  $n_p \approx 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  das Fermi-niveau zwischen P-Donator und Leitungsband liegt. In diesem Dotierungsbereich tragen sowohl die Elektronen in Donatorclustern als auch Elektronen im P-Störband zur CE-Resonanz bei.

Es ergibt sich unmittelbar die Frage, ob die P-Donatoren auch für kleinere Dotierungen zum CE-Signal beitragen. Wie in Abb. 5.3 gezeigt ist, sinkt in c-Si:P unterhalb  $n_P = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  der Anteil der Clusterlinie am ESR-Signal ab und das Spektrum wird für  $n_P < 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  von zwei Hyperfeinlinien ( $A = 4.2 \text{ mT}$ ) dominiert, die auf isolierte  $^{31}\text{P}$ -Donatoren zurückgeführt werden können [81]. In  $\mu\text{c-Si:H}$  dominiert dagegen grundsätzlich die CE-Linie das Spektrum [16]. Weil aber die Linienbreite der CE-Resonanz für  $n \rightarrow n_c$  ansteigt, kann ausgeschlossen werden, dass die CE-Resonanz bei kleinen Dotierungen von P-Donatorclustern herrührt: Da die Clustergröße mit steigender Dotierung nur ansteigen kann, müsste die Linienbreite im Widerspruch zum experimentellen Ergebnis wie in c-Si:P abfallen. Das CE-Signal kann daher für  $n_P \ll n_c$  nicht auf  $^{31}\text{P}$ -Donatoren zurückgehen, sondern muss tieferliegenden lokalisierten Zuständen ohne detektierbare Hyperfeinwechselwirkung zugeordnet werden. Aus den Suszeptibilitätsmessungen ergibt sich ein weiterer Hinweis auf die Existenz solcher Zustände: Im Gegensatz zu c-Si [84] wird in  $\mu\text{c-Si:H}$  auch für  $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ein Beitrag lokalisierter Zustände zur Resonanz gefunden, deren Konzentration mit  $N_{CE}^{\text{Curie}} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  angegeben werden kann.

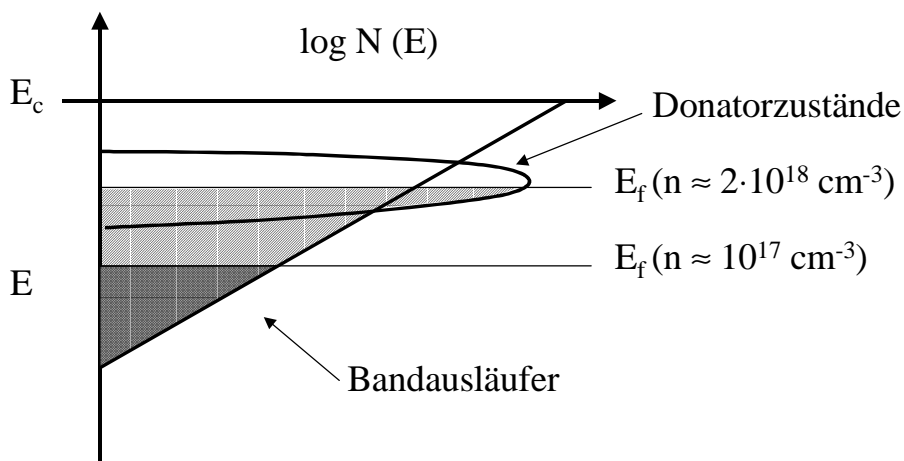
Als mikroskopische Zuordnung für diese Zentren kommen nach Ausschluss von freien Elektronen ( $T = 5 \text{ K}$ ) und P-Donatoren noch extrinsische Zustände unterhalb  $E_P$  und intrinsische Tailzustände in Betracht. Extrinsische Donatoren, wie sauerstoffinduzierte Donatorzustände scheiden als (dominanter) mikroskopischer Ursprung wegen der Identität  $n_P \approx N_{CE} \approx n_{\text{Hall}}$  (300 K) aus. Lokalisierte Bandausläuferzustände dagegen haben akzeptorischen Charakter<sup>21</sup>. Auch wenn nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden kann, dass flache akzeptorische Zustände extrinsischen Ursprungs zur CE-Resonanz beitragen, so ist es plausibel, dass die CE-Resonanz für  $n_P < n_c$  im wesentlichen durch Elektronen in intrinsischen Leitungsband-Tailzuständen hervorgerufen wird: Bandausläuferzustände sind eine Folge der Unordnung in einem Halbleiter und werden z.B. an der inneren Grenzfläche von Bikristallen, Si-SiO<sub>2</sub>-Grenzflächen, in polykristallinem Silizium oder in a-Si:H gefunden [97, 124]. Im einfachsten Fall wird eine exponentiell abfallende Zustandsdichteverteilung der Form

$$n_{\text{tail}}(E) = \frac{n_0}{E_0} \cdot \exp\left(\frac{E - E_c}{E_0}\right) \quad (5.3)$$

angesetzt<sup>22</sup>. Die Tailsteigung  $E_0$  wird in der Regel aus elektrischen oder optischen Messungen bestimmt, und für die Leitungsbandausläuferzustände wurden in Silizium Werte zwischen  $E_0 = 11 \text{ meV}$  und  $50 \text{ meV}$  gefunden [124]. Es ist naheliegend anzunehmen, dass solche Zustände in  $\mu\text{c-Si:H}$  an Kristallit- und/oder Kolumnengrenzen existieren. Interessanterweise sind die aus Hallmessungen bestimmten Barrierenhöhen (Proben EP1-EP7) als Funktion der Dotierung anpassbar, wenn die Barrieren auf Ladungsträger zurückgeführt werden, die in einer exponentiellen Zustandsdichteverteilung an Kristallitgrenzen eingefangen sind [125].

<sup>21</sup> Unbesetzt neutral, besetzt negativ geladen

<sup>22</sup> Es kann leicht gezeigt werden, dass auch bei Mittelung über Potentialfluktuationen die Form der Verteilung exponentiell bleibt.



**Abbildung 5.4:** Schematisches Zustandsdichtediagramm. Details siehe Text.

Qualitativ ergibt sich so aus den Messergebnissen ein Zustandsdichtebild, wie es in Abbildung 5.4 dargestellt ist. Mit zunehmender Dotierung steigt das Fermi-niveau innerhalb der Tailzustandsdichte an und erreicht bei  $n_P \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  die Energie  $E_P$  der P-Donatoren. Diese ist in der Abbildung verbreitert eingezeichnet, um sowohl der Störbandausbildung als auch elektrostatischen Potentialfluktuationen qualitativ Rechnung zu tragen. Aus  $N_{CE} \approx n_P$  kann bei Annahme einer exponentiellen Tailzustandsdichteverteilung eine Abschätzung über das Verhältnis der Korrelationsenergie  $U_{tail}$  zu  $E_0$  gewonnen werden:  $N_{CE} \approx n_P$  zeigt, dass höchstens ein kleiner Teil der Tailzustände doppelt besetzt und damit diamagnetisch sein kann. Setzt man wegen  $N_{CE} \approx n_P$  daher an, dass dieser Anteil höchstens 20% der Ladungsträger in CE-Zuständen beträgt, so muss  $U_{tail} > 2 \cdot E_0$  gelten, um die Annahme für  $T \rightarrow 0$  zu erfüllen.

Bislang wurden nur die Ergebnisse für ESR-Dunkelspektren bei  $T < 40 \text{ K}$  diskutiert. Als nächstes wird diskutiert, inwieweit auch Elektronen im Leitungsband von  $\mu\text{c-Si:H}$  zur CE-Resonanz beitragen. Delokalisierte Elektronen, welche sich im P-Donator-Störband von entartet dotierten Proben befinden, können nach Abb. 4.12 ganz offensichtlich detektiert werden. Es wurde aber gezeigt, dass das CE-Signal in dotierten Proben durch IR-Belichtung erniedrigt wird. Dieser Effekt ist nur dann einfach zu verstehen, wenn man annimmt, dass die Elektronen aus den Tailzuständen in das Leitungsband angeregt werden und dort nicht mehr zum Signal beitragen. Ebenso konnte gezeigt werden, dass das durch Belichtung induzierte CE-Signal in undotierten Proben Elektronen in lokalisierten Zuständen zuzuschreiben ist (Abb. 4.24). Andererseits wurde von der Jülicher Gruppe eine temperaturunabhängige Spindichte  $N_{CE}(T)$  gefunden und daher geschlossen, dass Elektronen im Leitungsband von  $\mu\text{c-Si:H}$  ebenfalls zum CE-Signal beitragen [16], [128]. Dieses Ergebnis konnte in dieser Arbeit jedoch nicht bestätigt werden (Abb. 4.9).

Im folgenden wird gezeigt, dass die differierenden Messergebnisse auf unterschiedliche Parameter der Tailzustandsdichteverteilung in den untersuchten Proben zurückführbar sind. Zur

Erklärung einer temperaturunabhängigen Spindichte muss dabei nicht angenommen werden, dass das Signal von Leitungsbandelektronen detektiert wird. Um dies zu demonstrieren, wird im folgenden die Besetzung der Tailzustände als Funktion der Temperatur errechnet. Hierzu wird im Temperaturbereich  $T = 30 - 300$  K die Lage des Fermi-niveaus aus der Ladungsneutralitätsbedingung

$$n_d^+ = n + N_{tail} + n_{db}^- \quad (5.4)$$

bestimmt, wobei  $n_d^+$  die Konzentration ionisierter Donatoren (Konzentration  $n_d$ ) bei der Energie  $E_d$  bezeichnet, welche sich gemäß

$$n_d^+ = n_d (1 - f(E_d)) \quad (5.5)$$

berechnet.  $n$  ist die Konzentration freier Ladungsträger im Leitungsband, welche in der Näherungsform nach Ehrenberg [126] berechnet wird ( $E_c - E_f > kT$ ):

$$n = N_c \frac{4 \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right)}{4 + \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right)} \quad (5.6)$$

$N_c = (2m_c^* kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$  ist hierbei die effektive Zustandsdichte im Leitungsband.

Der Einfachheit halber wird für die Tailzustände eine unendlich hohe Korrelationsenergie angenommen, so dass alle Zustände paramagnetisch und Ladungs- und Spindichte identisch sind. Es gilt somit

$$N_{tail} = \int_0^\infty \frac{n_0}{E_0} \cdot \exp\left(\frac{E - E_c}{E_0}\right) \cdot f(E) dE$$

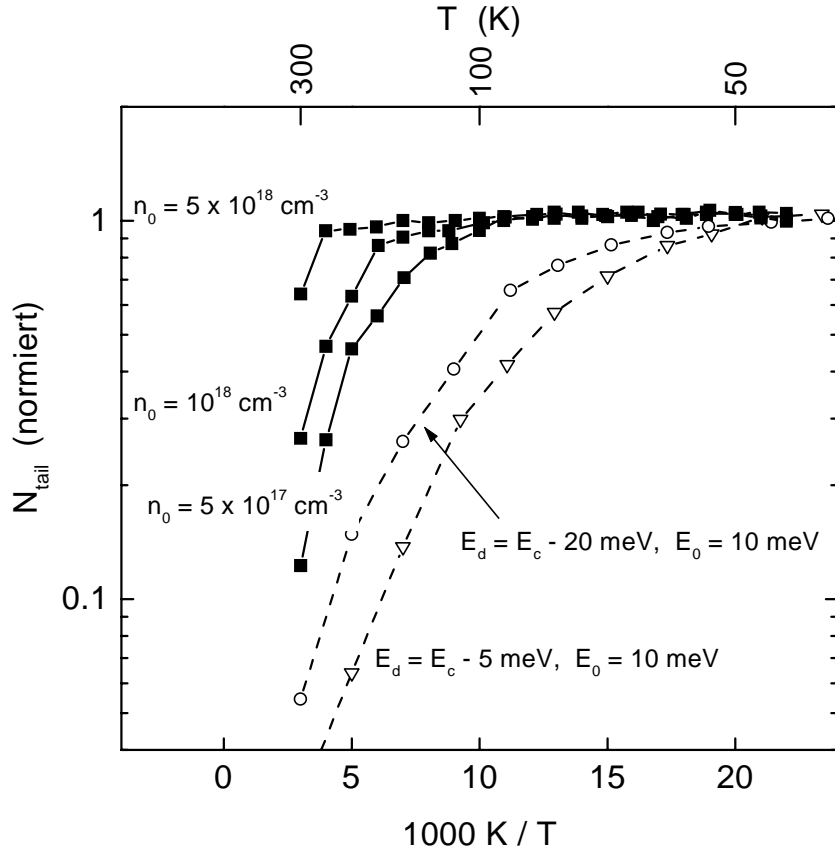
mit  $f(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)}$  . (5.7)

Die Größenordnung des Parameters  $n_0$  lässt sich dadurch abschätzen, dass unterhalb  $n_P = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  kein  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeinsignal gefunden wird und die Spindichte lokalisierter CE-Zustände in entartet dotierten Proben etwa  $N_{CE}^{Curie} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  beträgt.

Die Zustandsdichteverteilung negativ geladener dangling bonds wird aufgrund der großen Verteilungsbreite  $\Delta E_{db}$  durch eine konstante Zustandsdichte  $N_{db}(E) = \text{const}$  zwischen  $E - E_v = 0.5$  und  $1.1$  eV angenähert:

$$n_{db}^- = \int_{0.5 \text{ eV}}^{1.1 \text{ eV}} N_{db} f(E) dE \quad (5.8)$$

Da nur n-leitende Proben betrachtet werden, wird die Ladung in positiv geladenen db-Zuständen vernachlässigt.



**Abbildung 5.5:** Errechnete Tail-Elektronenkonzentration  $N_{tail}$  als Funktion der reziproken Temperatur. Die geschlossenen Quadrate sind berechnet worden unter der Annahme  $n_d = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_d = E_c - 44 \text{ meV}$ ,  $N_{db} = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ,  $E_0 = 20 \text{ meV}$ , Parameter ist  $n_0$ ; Für die offenen Symbole wurde  $n_0 = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  benutzt.

Für die Berechnung der Ladungsträgerdichte  $n$  und der Konzentration ionisierter Donatoren bleiben Potentialfluktuationen unberücksichtigt. Abbildung 5.5 zeigt die mit Hilfe von Gl. (5.4) für verschiedene Parameterscharen berechnete Ladungsträgerkonzentration  $N_{tail}(T)$ . Wird angenommen, dass nur Tailzustände in der CE-Resonanz detektiert werden, so kann mit  $E_d = E_c - 44 \text{ meV}$  bei  $E_0 = 20 \text{ meV}$  sowohl ein Verschwinden der CE-Resonanz oberhalb  $T_0 = 100 \text{ K}$  als auch eine bis zu Raumtemperatur nahezu konstante Spindichte erklärt werden, wenn  $n_0$  zwischen  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  variiert. Ähnliche Resultate können selbstverständlich auch durch Variation der Tailsteigungen  $E_0$  erhalten werden.

Die unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse für  $N_{CE}(T)$  können so auf unterschiedliche Parameter  $n_0$ ,  $E_0$  bei verschiedenartig präparierten Proben zurückgeführt werden. Werden die Tailzustände an Kristallit und Kolumnengrenzen vermutet, so kann eine Variation von  $n_0$  und  $E_0$  in einer unterschiedlichen Morphologie der Proben begründet sein. Eine Depopulation der CE-Zentren bei  $T_0 = 50 \text{ K}$ , wie sie in dieser Arbeit in undotierten, n-leitenden Filmen beobachtet wurde, kann in diesem Model nur dann erklärt werden, wenn sowohl die Energie des Donators als auch die Tailsteigung als sehr flach angenommen wird. Die Filme, in denen ein derart kleines  $T_0$  beobachtet wurde, waren nicht phosphordotiert, sondern unbeabsichtigt n-leitend. Über die Lage des Donatorniveaus lässt sich daher keine Aussage treffen. Auch

wurde nicht untersucht, inwieweit Inhomogenitäten der Bandstruktur oder des elektrostatischen Potentials die Ergebnisse der Rechnung beeinflussen. Fest steht, dass eine temperaturunabhängige Spindichte bis  $T = 300$  K nicht gleichbedeutend mit der Detektion freier Elektronen in  $\mu\text{c-Si:H}$  ist, da die Resonanz mühelos auf Elektronen in Tailzuständen zurückgeführt werden kann. Es ist ebenso einfach zu zeigen, dass bei genügend großer Taildichte und Steigung die Besetzung von P-Donatorzentren im gesamten Temperaturbereich erst bei höherer Dotierung relevant wird. Zum Beispiel liegt die Besetzung der P-Donatoren bei  $n_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_0 = 25 \text{ meV}$  und  $n_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für  $T < 300$  K zwischen 20 und 30 %.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die experimentellen Ergebnisse zu verstehen sind, wenn die CE-Resonanz auf Elektronen in Tailzuständen und – im Falle hoher Dotierung – auf geclusterte P-Donatoren und Elektronen im P-Donatorstörband zurückgeführt wird. Demnach tragen Elektronen im Leitungsband (zumindest oberhalb einer bestimmten kinetischen Energie) nicht zum ESR-Signal bei. Über den physikalischen Grund kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Eine Erklärung sind z.B. extrem kurze Spin-Relaxationszeiten, die zu einer sehr starken Linienverbreiterung führen, so dass das Signal in ESR nicht mehr zu beobachten ist.

### 5.1.3 Die CH-Resonanz

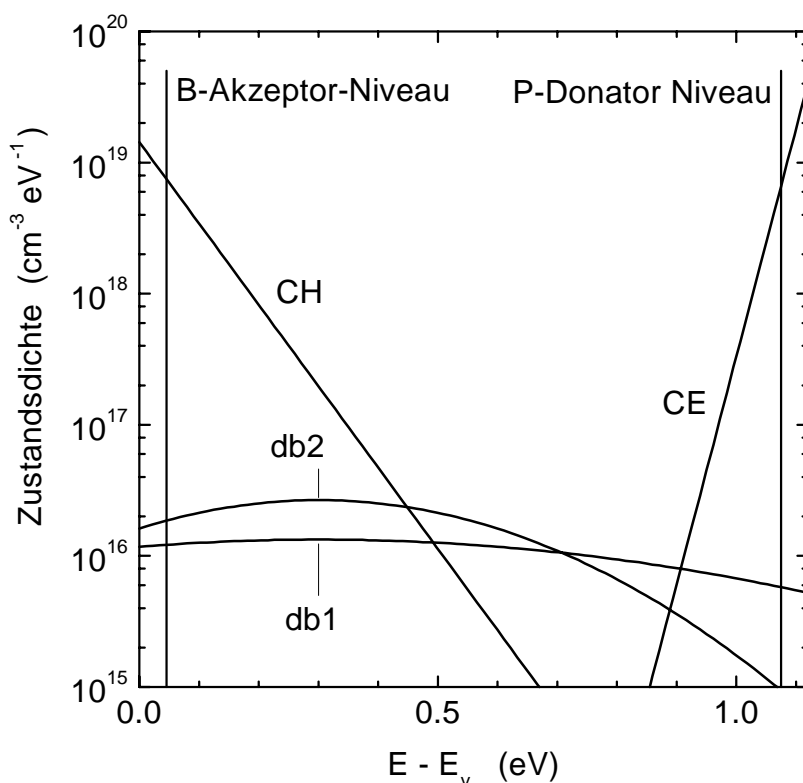
Bislang war für die CH-Struktur bekannt, dass das Signal mit der B-Dotierung der Filme ansteigt [53]. Hier wird zusätzlich gefunden, dass das CH-Signal bei Belichtung in undotierten (n-leitenden) und leicht B-dotierten Proben detektiert werden kann. In a-Si:H war die Detektion der Linien bei  $g = 2.01$  und  $g \approx 2.0043$  bei Belichtung undotierter Proben ein wichtiges Argument für die Zuordnung beider Resonanzen zu intrinsischen Tailzuständen [93]. Das analoge Ergebnis für die CH-Struktur legt eine ähnliche Interpretation und die Zuordnung des CH-Signals zu Ausläufern des Valenzbandes nahe. Die Entvölkerung der Zustände durch Belichtung in höher dotierten Proben kann in Analogie zum CE-Signal als Anregung von Löchern aus lokalisierten Zuständen in das Valenzband verstanden werden. Für eine gesicherte Zuordnung des Signals sind jedoch weitere Arbeiten notwendig. Unter anderem stellt sich die Frage, warum die Signalintensität nur sehr schwach mit der Dotierung ansteigt ([53], Abb. 4.16).

Die große Breite der Resonanz kann durch einen Vergleich mit c-Si:B erklärt werden: In c-Si hängt das ESR-Signal von B-Akzeptorzuständen sehr empfindlich von lokalen Verspannungen ab. Diese führen zur Aufhebung der Entartung der Bänder schwerer und leichter Löcher. „Diskrete“ Resonanzen konnten auch in c-Si erst für sehr reine (Floatzone) Kristalle gefunden werden [127]. In älteren Arbeiten war die Resonanz erst durch Anwendung einer äußeren Verspannung, die zu einem „definierten“ energetischen Abstand der beiden Valenzbänder führt, zu beobachten [90]. Der effektive  $g$ -Wert schwankte dabei in Abhängigkeit der Magnet-

feldorientierung zur Richtung der äußeren Verspannung zwischen  $g = 1.2$  und  $g = 2.4$ . Es ist sicher anzunehmen, dass gewachsene  $\mu\text{c-Si:H}$  Schichten nicht frei von Verspannungen sind. Das Pulverspektrum der B-Akzeptorzustände sollte sich daher ebenfalls über einen großen Magnetfeldbereich erstrecken, wie es im Fall des CH-Signals gefunden wird. Die CH-Resonanz zeigt im Unterschied zu den Ergebnissen für B-Akzeptorzustände in c-Si jedoch keine wesentlichen Linienbeiträge für  $g < 2$ . Eine breite Verteilung von  $g$ -Werten kann nicht nur für B-Akzeptorzustände erwartet werden, sondern auch für flache Tailzustände, da deren  $g$ -Werte ebenso durch die Wechselwirkung mit den Valenzbändern bestimmt werden. Auf Basis der vorliegenden experimentellen Daten kann jedoch nicht entschieden werden, in welchem Maße B-Akzeptorzustände und/oder Tailzustände das Signal bestimmen.

#### 5.1.4 Ein Zustandsdichtemodell für paramagnetische Zustände in $\mu\text{c-Si:H}$

Die bisherige Diskussion lässt sich in Form eines Zustandsdichtediagramms für paramagnetische Zustände in  $\mu\text{c-Si:H}$  zusammenfassen, wie es in Abbildung 5.6 dargestellt ist. Das Bild steht im weitgehenden Einklang mit einem kürzlich von Finger vorgeschlagenen Modell [128]. Hier kann jedoch eine Abschätzung über die Dichte der Tailzustände angegeben werden, und es wird davon ausgegangen, dass Leitungsbandlelektronen nicht zum CE-Signal beitragen. In Abbildung 5.6 sind neben den Niveaus der P-Donatoren bzw. B-Akzeptoren die verbreiterten Niveaus der beiden db-Zustände (db1 und db2), sowie Bandausläuferzustände



**Abbildung 5.6:** Zustandsdichtediagramm für paramagnetische Zustände in  $\mu\text{c-Si:H}$ . Details siehe Text.

des Leitungs- und Valenzbandes eingezeichnet. Da die Natur des hf-Signals noch unbekannt ist, wurden diese Zentren in Abbildung 5.6 nicht berücksichtigt. Es ist wichtig zu betonen, dass das in Abbildung 5.6 gezeigte Bild keine homogene Verteilung aller Zustände über das Probenvolumen postuliert. Es stellt vielmehr eine gemittelte Zustandsdichte über viele Körner und Kolumnen dar. In diesem Sinne ist auf der Energieskala  $E_v$  als mittlere Energie der Valenzbandkante der Kristallite zu verstehen. Obwohl die Tailsteigungen nicht direkt aus den ESR-Messungen abgeleitet werden können, hat die obige Diskussion gezeigt, dass für  $E_0$  des Leitungsbandtails ein Wert um 20 meV vernünftig erscheint. Für die Steigung des Valenzbandtails wurde spekulativ ein für polykristallines Silizium typischer Wert von  $E_0 = 70$  meV angesetzt [124]. Im Falle der db-Zustände wurden die Parameter der gerechneten Verteilungen aus Kapitel 5.1.1 übernommen. Potentialfluktuationen für das Donator- und Akzeptorniveau sind in der Abbildung nicht berücksichtigt.

## 5.2 Transport und Rekombination in $\mu\text{c-Si:H}$

Der zweite Teil der Diskussion widmet sich der Untersuchung von Transport- und Rekombinationseigenschaften von  $\mu\text{c-Si:H}$ . Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass zumindest bei tiefen Temperaturen einige Parallelen im Verhalten von  $\mu\text{c-Si:H}$  und a-Si:H bestehen. Die Ergebnisse für  $\mu\text{c-Si:H}$  sind zusammengefasst:

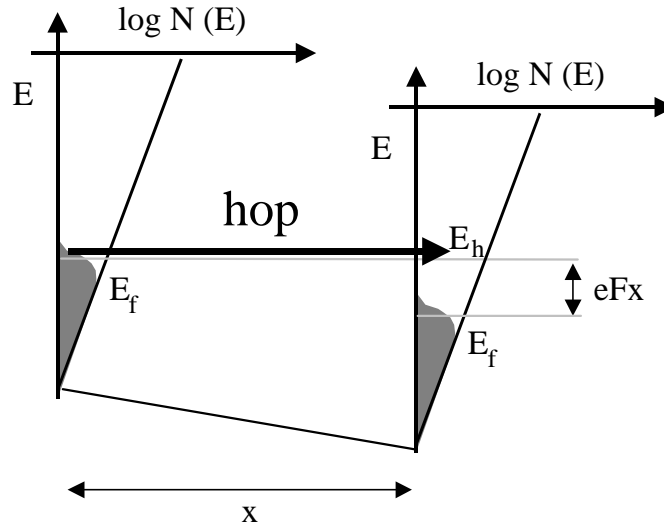
- Überohmsches Verhalten der Dunkel- und Photoleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen und hohen elektrischen Feldern ( $F > 10^3 \text{ V cm}^{-1}$ ).
- EDMR-Enhancingsignal im Dunkelstrom bei  $g \approx 1.998$ .
- Sublineare Abhängigkeit von  $\Delta N_{CE}$  bei  $T = 30 \text{ K}$  von der Photogenerationsrate  $G$  ( $n \propto G^\gamma$ , mit  $\gamma = 0.16 - 0.2$ ) bei nahezu linearer Abhängigkeit  $\sigma_{ph}(G)$ .
- Starker Anstieg der Photoleitfähigkeit mit der Temperatur (für  $T > T_0 \approx 50 \text{ K}$ ).

Im folgenden wird gezeigt, dass die Parallelen zwischen  $\mu\text{c-Si}$  und a-Si:H als Konsequenz vergleichbarer Zustandsdichteverteilungen und ähnlicher mikroskopischer Transport- und Rekombinationsprozesse zu verstehen sind. Spinabhängige Rekombinationsprozesse werden gesondert in einem eigenen Unterkapitel 5.2.3 diskutiert.

### 5.2.1 Dunkeltransport bei $T < 50 \text{ K}$ : $\alpha(F)$ und EDMR-Signale

Wie in a-Si:H [100] wird auch in schwach dotiertem  $\mu\text{c-Si:H}$  oberhalb einer kritischen Feldstärke  $F_{krit}$  überohmsches Verhalten der Dunkelleitung gefunden. In a-Si:H wird dieses Ergebnis mit Hilfe eines Hoppingtransportmodells für die Leitfähigkeit innerhalb einer exponentiell mit der Energie ansteigenden Zustandsdichteverteilung erklärt. Die Hüpfrequenz  $\nu$





**Abbildung 5.7:** Schematische Darstellung des Hoppingtransports im elektrischen Feld. Details siehe Text.

eines Elektrons von einem besetzten lokalisierten Zustand auf einen unbesetzten lokalisierten Zustand mit einem Abstand  $r$  und einer Energiedifferenz  $\Delta E$  beträgt [129, 130]

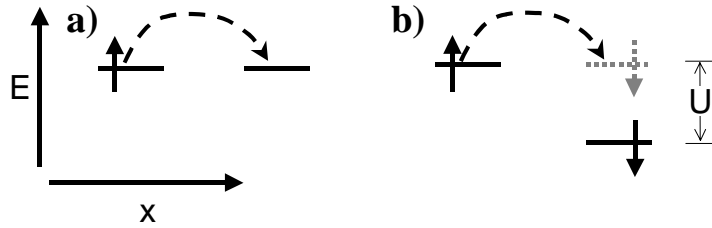
$$v(r) = v_0 \exp(-2r/a) \cdot \begin{cases} \exp(-\Delta E/kT), & \Delta E > 0 \\ 1, & \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

$v_0$  bezeichnet dabei die „attempt-to-escape“-Frequenz<sup>23</sup> und  $a$  die Lokalisierungslänge der Wellenfunktion, welche als exponentiell abfallend mit  $r$  angenommen wird. Der gerichtete Transport ergibt sich durch die „Verkipfung“ der Zustandsdichte durch das elektrische Feld, wodurch in Transportrichtung eine größere Anzahl freier Zielzustände vorhanden ist (Abbildung 5.7). Hierdurch wird gleichzeitig die Energie des hüpfenden Elektrons relativ zur Bandkante erhöht. Wird der Grenzfall  $T = 0$  betrachtet, so wird die Verteilungsfunktion der Elektronen im Tail durch das elektrische Feld bestimmt, so dass diese formal durch eine effektive, feldabhängige Temperatur  $T_{eff}$  beschrieben werden kann [131]. Für endliche Temperaturen finden Marianer und Shklovskii [132]:

$$T_{eff}^2 = T^2 + \left( 0.67 \frac{eFa}{k} \right)^2 \quad (5.10)$$

Der Übergang zu überohmschem Verhalten wird damit erwartet, sobald der Wert des zweiten Summanden die Probertemperatur übersteigt. Wird mit Hilfe von Gl. (5.10) für die Probe mit der geringsten Dotierung aus dem in Abbildung 4.20 gefundenen kritischen Feld die Lokalisierungslänge abgeschätzt, so erhält man einen Wert  $a \approx 1$  nm. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem von Carius et. al. gefunden Wert  $a = 1.1$  nm [96]. Das kritische Feld wird bei höheren Dotierungen zu kleineren Werten verschoben. Dies könnte mit einer schwächeren Lokalisierung der Wellenfunktionen erklärt werden. Allerdings liegt das kritische Feld für eine Dotierung  $n_p = 8 \cdot 10^{18}$  bei  $F_{krit} \approx 800$  V cm<sup>-1</sup>, woraus sich nach Gl. (5.10)

<sup>23</sup> Oft wird für  $v_0$  eine „typische Phononenfrequenz“  $v_0 = 10^{12} - 10^{13}$  s<sup>-1</sup> angenommen [97].



**Abbildung 5.8:** Spinunabhängiger (a) und spinabhängiger (b) isoenergetischer Hüpfschritt.

$a \approx 10$  nm errechnet. Bei der betrachteten Dotierung beträgt der mittlere Donatorabstand aber nur etwa 5 nm, so dass die Anwendung des homogenen Hoppingtransportmodells für diese Dotierung nicht gerechtfertigt erscheint. Dies wird auch dadurch bekräftigt, dass in dieser Probe zumindest eine Teilpopulation der Ladungsträger Pauli-Paramagnetismus zeigt (Abbildung 4.13). In Übereinstimmung mit Carius et al. [96] ist der Transport in  $\mu\text{c-Si:H}$  für schwache Dotierung ( $n_p \ll n_c$ ) und  $T < 20$  K dagegen aber als Hoppingtransportprozess in Leitungsbandausläuferzuständen zu verstehen.

Ein Teil der Hoppingprozesse in diesem Transportmodell, nämlich Hüpfschritte auf einfach besetzte Tailzustände, ist prinzipiell spinabhängig. In a-Si:H wurden EDMR-Enhancing-signale in dotierten Proben beim  $g$ -Wert der Taillektronen (n-leitende Proben) bzw. Löcher (p-leitende Proben) gefunden und einem solchen Prozess zugeordnet [25-27]. Es erscheint daher folgerichtig, dass CE-Enhancingsignal in n-leitendem  $\mu\text{c-Si:H}$  in gleicher Weise zu interpretieren.

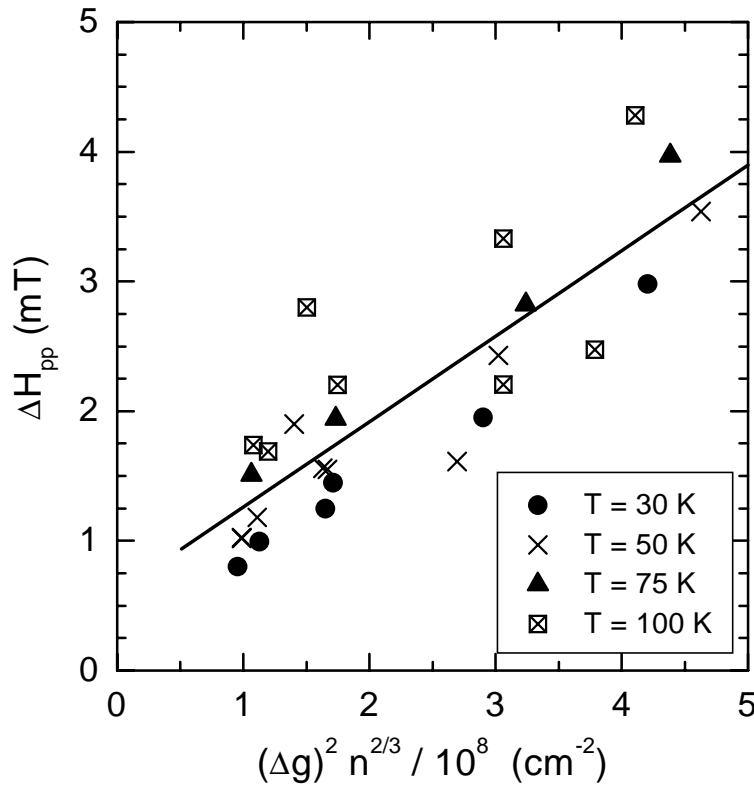
Spinabhängige Hüpfschritte können nicht den dominanten Anteil zum Transport beitragen, da bei einem solchen Prozess zusätzlich die Korrelationsenergie  $U$  für die Doppelbesetzung des Zielzustandes bereitgestellt werden muss (Abbildung 5.8). Es soll daher nicht versucht werden, die gemessenen Signalamplituden quantitativ auszuwerten. Es stellt sich aber die Frage, warum für  $n_p < n_c$  die EDMR-Signalamplitude auch bei überohmschem Verhalten konstant bleibt. Dazu muss das Verhältnis von spinabhängigen zu spinunabhängigen Hoppingprozessen auch bei hohen Feldern unverändert bleiben. Dies ist für eine exponentielle Zustandsdichteverteilung aber vorstellbar, wenn angenommen wird, dass der wesentliche Transportbeitrag durch Hoppingprozesse auf unbesetzte Zielzustände der Energie  $E_h$  geleistet wird (vgl. Abb. 5.7) und die Korrelationsenergie  $U$  genügend groß ist, so dass Zustände bei der Energie  $E_h - U$  vollständig besetzt sind. Dann wird das Verhältnis spinabhängiger und spinunabhängiger Transportschritte durch das Verhältnis der Zustandsdichten  $N(E_h) / N(E_h - U)$  bestimmt, welches sich für eine exponentielle Zustandsdichteverteilung zu  $N(E_h) / N(E_h - U) = \exp(U/E_0)$  ergibt. Solange die effektive Temperatur  $T_{\text{eff}}$  genügend klein und die obige Annahme erfüllt ist, verändert sich das Verhältnis spinabhängiger und spinunabhängiger Transportschritte nicht, auch wenn  $E_h$  als Folge einer großen Feldstärke ansteigt. Zusätzlich muss jedoch angenommen werden, dass sich das anliegende Feld nur unwesentlich auf den resonanten Effekt eines spinabhängigen Übergangs auswirkt.

Ein sprunghafter Anstieg der Leitfähigkeit bei einer kritischen Feldstärke  $F_{krit}$ , wie er in dieser Arbeit für eine Dotierung leicht oberhalb von  $n_c$  beobachtet wurde, ist in dem oben diskutierten Bild jedoch nicht zu erklären, da Zustandsdichte und Beweglichkeit der Elektronen im Bandausläufer stetig als Funktion der Energie ansteigen. Ein Sprung der Leitfähigkeit (Abbildung 4.21) kann verstanden werden, wenn für  $F > F_{krit}$  ein zweiter Leitfähigkeitspfad „zugeschaltet“ wird. Eine solche Vorstellung wird durch die Beobachtung gestützt, dass in diesem Fall für  $F > F_{krit}$  auch die EDMR-Signalamplitude deutlich abfällt (Abbildung 4.22, Gl. 4.4). Hierbei muss lediglich angenommen werden, dass für den zweiten Transportkanal keine Spinabhängigkeit vorliegt. Ähnliche Effekte wurden auch in P-dotiertem c-Si bei Dotierungen nahe am Metall-Isolator (MI) Übergang beobachtet [99]. Der Leitfähigkeitssprung wurde dabei als Stoßionisationsprozess innerhalb der Hubbard-Bänder von lokalisierten zu delokalisierten Zuständen interpretiert. In der Nähe des Metall-Isolator-Überganges kann die Energiebarriere für eine Stoßionisation vom unteren in das obere Hubbard-Band sehr klein sein (vgl. Abb. 5.2), so dass eine Stoßionisation selbst für kurze Streuzeiten der Elektronen möglich ist, wie sie in hochdotiertem c-Si vorliegen [103]. In der Probe EP2, in welcher dieser Effekt am stärksten ausgeprägt war, wurde allerdings schon eine Teilpopulation von CE-Zentren mit Pauli-Paramagnetismus (Abb. 4.13), also metallisches Verhalten gefunden. Dass dennoch ein Stoßionisationseffekt gefunden wird, deutet darauf hin, dass der MI-Übergang nicht homogen in der gesamten Probe erfolgt ist und ein Teil des Transportpfades keine metallische Leitfähigkeit zeigt.

Für einen Stoßionisationseffekt ist entscheidend, welche kinetische Energie die beweglichen Ladungsträger zwischen zwei Stößen im elektrischen Feld aufnehmen können. Diese Energie hängt quadratisch von der mittleren Streuzeit und somit der Bandbeweglichkeit ab. Der in Hall-Messungen bestimmte Beweglichkeitswert wird durch Barrieren [10] und Inhomogenitäten [133] beeinflusst. Ein Zugang zur mikroskopischen Bandbeweglichkeit in entartet dotierten Schichten ergibt sich nach der Theorie von Elliot aus den ESR-Parametern  $g$ -Wert und Linienbreite [58]. Unter der Annahme, dass die gleiche Proportionalitätskonstante  $C$  wie in kristallinem Silizium ( $C = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ mT V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^4$  [65]) und nur eine schwache Abhängigkeit der Bandbeweglichkeit  $\mu_0$  von Dotierung und Temperatur vorliegt (vgl. c-Si [103]), kann  $\mu_0$  nach Gl. (3.18) aus einer linearen Anpassung der Linienbreite des ESR-Signals ermittelt werden:

$$\Delta H_{pp} = C \frac{(\Delta g)^2 n^{2/3}}{\mu_0} + \Delta H_C \quad (5.11)$$

Hierbei wird für  $n$  die bei  $T = 300 \text{ K}$  aus einer Halleffekt-Messung bestimmte Trägerdichte eingesetzt. Die Konstante  $\Delta H_C$  berücksichtigt eine natürliche Linienbreite, welche nicht auf den Spinrelaxationsmechanismus durch Streuung zurückgeführt werden kann. In Abbildung 5.9 ist die gemessene Linienbreite der entartet dotierten Filme gegen  $(\Delta g)^2 n^{2/3}$  aufgetragen. Eine lineare Regression über die Messwerte für alle Temperaturen ergibt einen Wert von  $\mu_0 = 49(1) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert liegt nahe der Beweglichkeit, die für c-Si:P bei vergleich-



**Abbildung 5.9:** CE-Linienbreite entartet P-dotierter  $\mu\text{c-Si:H}$  Filme. (—) Lineare Regression über alle Messwerte.

barer Dotierung gefunden wird [103]. Passt man die Abhängigkeit für jede Temperatur einzeln an, so wird im Rahmen des Anpassungsfehlers jeweils der gleiche Wert erhalten. Lediglich der Wert der Konstanten  $\Delta H_C$  hängt von der Temperatur ab ( $\Delta H_C(T = 30 \text{ K}) \approx 0.2 \text{ mT}$ ,  $\Delta H_C(T = 100 \text{ K}) \approx 1.5 \text{ mT}$ ). Dies ist vermutlich dadurch zu erklären, dass in der CE-Linie gleichzeitig das Signal delokalisierten und lokalisierter Zentren mit Curie- bzw. Pauli-paramagnetischem Verhalten detektiert wird. Mit steigender Temperatur sinkt der Beitrag lokalisierter Zustände am Signal, was zu einer Veränderung des Parameters  $\Delta H_C$  führt. Dass trotz des Beitrages lokalisierter Zustände bei kleinen Temperaturen die gleiche Steigung in der Auftragung gefunden wird, kann damit erklärt werden, dass die  $T_I$ -Zeit der flachen lokalisierten Zustände proportional zur  $T_I$ -Zeit delokalisierten Elektronen ist [66]. Das Ergebnis für  $\mu_0$  stimmt mit den früheren Untersuchungen von Hasegawa et al. überein. Es liegt nahe, den durch ESR-Messungen bestimmten Mobilitätswert der Beweglichkeit innerhalb der Körner zuzuschreiben [14]. Dieser Wert der „mikroskopischen“ Beweglichkeit ist um den Faktor 5 höher als der Wert  $\mu_0 \approx 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , der aus der Arrheniusauftragung der Hall-Beweglichkeiten abgeschätzt werden kann [10].

Zusammenfassend stehen die Resultate aus feldabhängigen Leitfähigkeits- und EDMR Untersuchungen im guten Einklang mit dem aufgrund von ESR-Messungen entwickelten Zustandsdichtebild. Danach kann die Tieftemperaturleitfähigkeit bei kleinen Dotierungen als Hoppingtransport in Leitungsbandausläuferzuständen verstanden werden, während im Falle von

Dotierungen um und oberhalb der Entartungsschwelle  $n_c$  Parallelen zum Transport im Donator-Störband in kristallinem Silizium gefunden werden.

## 5.2.2 Rekombinationskinetik bei $T < 50\text{ K}$

Nach der Untersuchung der Dunkelleitfähigkeit wird in den folgenden Abschnitten die Rekombination in undotierten und schwach dotierten ( $n \ll n_c$ ) Filmen betrachtet, in denen die Photoleitfähigkeit die Dunkelleitfähigkeit deutlich übersteigt. Ein Schlüsselexperiment zum Verständnis des Rekombinationsmechanismus in  $\mu\text{c-Si:H}$  bei tiefen Temperaturen ( $T = 30\text{ K}$ ) ist die Untersuchung der CE-Spindichte  $N_{CE}$  und Photoleitfähigkeit  $\sigma_{ph}$  als Funktion der Generationsrate  $G$  (Abb. 4.24). Erstaunlicherweise ergibt sich ein Verhalten, das dem von  $\text{a-Si:H}$  sehr ähnlich ist [101, 105-108]:

$$\Delta N_{CE} \propto G^{0.16} \quad (5.12)$$

$$\sigma_{ph} \propto G^{0.97} \quad (5.13)$$

Bei den photoinduzierten CE-Zentren ( $\Delta N_{CE}$ ) muss es sich somit um lokalisierte Zustände handeln. Wären diese Zustände delokalisiert, so müsste  $\sigma_{ph} \propto \Delta N_{CE} \propto G^{0.16}$  gelten, was offensichtlich nicht gefunden wird. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Messergebnisse ist es naheliegend, die Ansätze näher zu betrachten, welche für  $\text{a-Si:H}$  zur Erklärung von Relationen der Form (5.12) und (5.13) entwickelt wurden.

Die sublineare Abhängigkeit  $\Delta N(G)$  (5.12) wird in  $\text{a-Si:H}$  auf die sogenannte „distant pair“ Rekombinationskinetik zurückgeführt. Grundlage dieses Modells ist die Annahme, dass die Rekombination als Tunnelschritt zwischen lokalisierten Elektron-Loch-Paaren erfolgt. Die Lebensdauer  $\tau_p$  eines Ladungsträgerpaares hängt dann exponentiell vom Abstand  $R$  der Rekombinationspartner ab [105, 106, 134]

$$\tau_p(R) = \tau_0 \exp(2R/a), \quad (5.14)$$

wobei  $a$  die größere der Lokalisierungslängen der Wellenfunktionen der beiden Rekombinationspartner bezeichnet und  $\tau_0$  dem Übergangsmatrixelement eines optischen Dipolüberganges entspricht. Tsang und Street [134] erhalten für  $\text{a-Si:H}$  die Parameter  $\tau_0 = 10^{-8}\text{ s}$  und  $a = 1.1\text{ nm}$ .

Die sublineare Abhängigkeit der Trägerkonzentration von der Generationsrate kann dadurch erklärt werden, dass die Rekombination der metastabilen Ladungsträgerpopulation „non-geminate“, d.h. statistisch mit dem nächstliegenden Rekombinationspartner aus einem beliebigen Generationsprozess erfolgt. Eine Voraussetzung hierfür ist eine effektive Trennung der Elektron-Loch-Paare nach Generation. Nach einem Modell von Shklovskii et al. ist eine effektive Trennung möglich, weil die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, während der Energierelaxation in einem „random walk“ Prozess zu einem anderen Tailzustand zu hüpfen

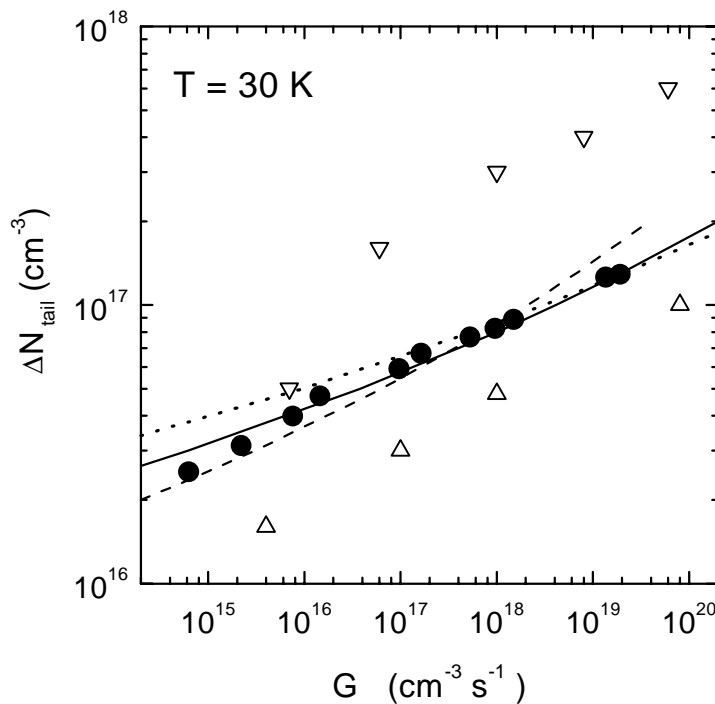
wesentlich größer ist, als die mit dem „eigenen“ Loch „geminat“ zu rekombinieren [135]. Dunstan und Boulitrop haben gezeigt, dass ein Potenzgesetz  $\Delta N_{tail} \propto G^\gamma$  mit  $\gamma \approx 1/6$  unter folgenden Voraussetzungen erhalten wird [106, 136]:

- Elektronen und Löcher werden an statistisch verteilten Zentren eingefangen.
- Die thermische Reemission aus diesen Zentren ist vernachlässigbar.
- Rekombination erfolgt nach einem Gesetz der Form der Gl. (5.14) mit den Parameter  $\tau_0 = 10^{-8}$  s und  $a = 1.1$  nm.

Dunstan hat für seine Berechnung die Abstandsverteilungsstatistik der Ladungsträger berücksichtigt, um daraus deren Lebensdauerverteilung abzuleiten [136]. Für die Berechnung der metastabilen Trägerdichte ist jedoch die Analyse mit Hilfe des mittleren Abstandes  $R_{av} = 1/2 \cdot \Delta N_{tail}^{-1/3}$  der Trägerpaare nach  $\Delta N_{tail} = G \cdot \tau$  unter Verwendung von Gl. (5.14) ausreichend:

$$\Delta N_{tail} = G \tau_0 \exp\left(\frac{1}{a \cdot \Delta N_{tail}^{1/3}}\right) \quad (5.15)$$

Die Berechnung der Abhängigkeit  $\Delta N_{CE}(G)$  nach Gl. (5.15) liefert eine gute Übereinstimmung mit dem Resultat von Dunstan [136]. Abbildung 5.10 zeigt das Ergebnis dreier solcher Berechnungen für verschiedene Parameterpaare  $\tau_0, a$ . Der Exponent der Generationsratenabhängigkeit gibt dabei Aufschluss über die Lokalisierungslänge der Ladungsträger. Die Messergebnisse für  $\mu\text{c-Si:H}$  sind mit Hilfe von Gleichung (5.15) gut beschreibbar, wenn für die Lokalisierungslänge der CE-Zustände ein Wert zwischen 1 und 2 nm eingesetzt wird, was wiederum mit dem aus Transportmessungen bestimmten Wert  $a = 1.1$  nm [96] vereinbar ist.



**Abbildung 5.10:** LESR-Spindichte der Elektronen im Leitungsbandtail für  $\mu\text{c-Si:H}$  (●) und  $\text{a-Si:H}$  (▽ [106], Δ[107]). Berechnete Abhängigkeiten: (····)  $a = 1.1$  nm,  $\tau_0 = 0.1$  ns, (—)  $a = 1.4$  nm,  $\tau_0 = 1$  ns, (---)  $a = 2$  nm,  $\tau_0 = 1$  μs.

Eine Bestimmung des Vorfaktors<sup>24</sup>  $\tau_0$  mit Hilfe der LESR-Messung ist aufgrund der zu großen Unsicherheit der absoluten Spindichtebestimmung nicht sinnvoll. Dies wird auch dadurch verdeutlicht, dass die Messergebnisse verschiedener Autoren für a-Si:H zwar einen ähnlichen Exponenten, aber deutlich unterschiedlich Absolutwerte für die Spindichte  $\Delta N_{\text{tail}}$  ergeben (Abbildung 5.10).

Das (non-geminate) distant pair Rekombinationsmodell wurde in a-Si:H zur Erklärung der Lebensdauerverteilung strahlender Rekombination (optisches Dipolmatrixelement!) entworfen. Stachowitz hat jedoch kürzlich gezeigt, dass die non-geminate Rekombination nach Gl. (5.14) strahlungslos erfolgt, wobei die Parameter  $\tau_0$  und  $a$  beibehalten wurden [137]. Damit erscheint auch die Übertragung dieses Modells auf  $\mu\text{c-Si:H}$ , in dem strahlende Rekombination von untergeordneter Bedeutung ist, gerechtfertigt. Bei der Übertragung des distant pair Rekombinationsmodells auf  $\mu\text{c-Si:H}$  stellen sich aber folgende Fragen:

- Welcher zweite, lokalisierte Zustand kann Rekombinationspartner des CE-Zentrums sein?
- Ist die Vorstellung statistisch verteilter Ladungsträger mit der Morphologie von  $\mu\text{c-Si:H}$  vereinbar?

Als Rekombinationspartner der CE-Elektronen kommen zum einen - wie in a-Si:H - Bandausläuferzustände des Valenzbandes (CH-Zustände) in Betracht. Im Gegensatz zu a-Si:H liegen mit den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen aber auch zusätzlich EDMR-Ergebnisse für den Temperaturbereich  $T < 50 \text{ K}$  vor, nach denen die Lebensdauer der CE-Elektronen durch den CE-db-Übergang limitiert wird. Es stellt sich daher die Frage, ob dieser Übergang ratenbestimmend sein kann und die Rekombination zwischen CE-Zuständen und neutralen dangling bond Zuständen in distant pair Kinetik erfolgt. Eine mögliche Vorstellung ist, dass Löcher zunächst statistisch verteilt an negativ geladenen db-Zuständen eingefangen werden und anschließend die Rekombination mit lokalisierten CE-Elektronen erfolgt. Es ist jedoch fraglich, wie ein solches Bild aufrechterhalten werden kann, wenn die Defektdichte in der Probe kleiner ist als  $\Delta N_{\text{CE}}$  (für die hier untersuchte Probe war  $\Delta N_{\text{CE}} < 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $N_{\text{db}} \approx 7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Außerdem wird die CH-Resonanz bei Belichtung erhöht. Es kann also nicht davon ausgegangen werden, dass alle Löcher unmittelbar in db-Zustände eingefangen werden (Ladungsneutralität). Die Frage, ob der CE-db-Prozess der dominante Rekombinationsprozess sein kann, wird im Kapitel 5.2.3 nochmals aufgegriffen werden.

Einfacher ist zu klären, ob eine distant pair Rekombination der CE-Zentren mit der Morphologie von  $\mu\text{c-Si:H}$  vereinbar ist. Nimmt man an, dass CE-Zustände an den Grenzflächen von Kristalliten lokalisiert sind, so lässt sich leicht abschätzen, dass die Ladungsträgerabstände unter den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen ( $\Delta N_{\text{CE}} < 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) größer sind als ein typischer Kristallitdurchmesser (Kristallitdichte  $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Es ist unter dieser Vor-

<sup>24</sup>  $\tau_0$  bewirkt nach Gl. (5.15) eine Parallelverschiebung der Kurven entlang der  $G$ -Achse.

aussetzung also vernünftig anzunehmen, dass CE-Elektronen statistisch über die Probe verteilt sind.

Auf den ersten Blick ist es erstaunlich, dass die Photoleitfähigkeit trotz der sublinearen Abhängigkeit von  $\Delta N_{CE}$  nahezu linear von der Generationsrate abhängt. Zu Erklärung dieses Zusammenhangs wurden für a-Si:H zwei Konzepte vorgeschlagen. Im ersten Modell von Hoheisel et al. [138] wird angenommen, dass Transport und Rekombination vollständig entkoppelt sind. Der Transport erfolgt in der Zeitspanne ( $\tau \approx 10^{-13}$  s) der Energierelaxation im Band bis zum Einfang der Ladungsträger in lokalisierte Zustände. Mit diesem Ansatz kann auch erklärt werden, dass die Photoleitfähigkeit in a-Si:H nahezu unabhängig von der Defektdichte ist [101, 108, 138], wie es hier auch für  $\mu$ c-Si:H gefunden wird (Abb. 4.33). Nach dieser Vorstellung sollte  $\sigma_{ph}$  von der Anregungsenergie abhängen, was für a-Si:H aber nicht gefunden wird [107].

Das zweite Modell beschreibt die Photoleitung als „energy loss hopping“ Prozess (ELH) [135], d.h. als Energierelaxation der Ladungsträger durch Hüpf Schritte innerhalb des Leitungsbandtails. Nach dem Modell von Shklovskii et al. wird  $\sigma_{ph}$  durch den letzten und weitesten Hüpf Schritt vor einer non-geminate Rekombination bestimmt. Im Grenzfall  $T \rightarrow 0$  gilt für die Photoleitfähigkeit [135]:

$$\sigma_{ph} = G \frac{e^2 a}{12 E_0} \ln(v_0 \tau_0) \Delta N_{tail}^{-1/3} \quad (5.16)$$

Hierbei bezeichnen  $v_0$  und  $\tau_0$  die Vorfaktoren für Hüpf- bzw. Rekombinationsschritte nach Gl. (5.9) bzw. Gl. (5.14). Da  $\Delta N_{tail}$  aufgrund der distant pair Rekombinationskinetik nur schwach von der Generationsrate abhängt, steigt  $\sigma_{ph}$  nahezu linear mit  $G$  an. Für das Ergebnis dieser Arbeit  $\Delta N_{CE} \propto G^{0.16}$  folgt mit Gl. (5.16)  $\sigma_{ph} \propto G^{0.95}$ , was etwa dem experimentellen Ergebnis nach Relation (5.13) entspricht. Für hohe db-Defektdichten gibt Fritzsche an, dass  $\Delta N_{tail}$  in Gl. (5.16) durch  $N_{db}$  zu ersetzen ist [139]. Demnach wird die mittlere Separation eines Elektron-Loch-Paares durch den Abstand zum nächsten Defekt bestimmt. Die Photoleitung ist also durch Rekombination über Defekte limitiert, ist aber dennoch nur schwach ( $\propto N_{db}^{-1/3}$ ) von der Defektdichte abhängig, was das experimentelle Ergebnis für a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H somit ebenfalls erklären kann.

Im ELH-Modell ist ein EDMR-Effekt (durch resonante Änderung von  $\tau_0$ ) besser erklärbar, als im Ansatz von Hoheisel et al., in dem Transport und Rekombination entkoppelt sind. Problematisch ist jedoch die Größe der Photoleitung in  $\mu$ c-Si:H. In a-Si:H werden für das  $\eta\mu\tau$ -Produkt ( $= \sigma_{ph} / e G$ ) für  $T < 40$  K Werte zwischen  $10^{-13}$  und  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> gefunden [138, 139], was gut mit den Erwartungen nach Gl. (5.16) übereinstimmt. Da sowohl  $a$  als auch  $E_0$  in  $\mu$ c-Si:H und a-Si:H vergleichbare Werte annehmen, sollte nach Gl. (5.16) auch für  $\mu$ c-Si:H ein  $\eta\mu\tau$ -Produkt in vergleichbarer Größenordnung gefunden werden. Die Auswertung nach Abb. 4.24b ergibt für die hier untersuchte Probe jedoch einen Wert von  $\eta\mu\tau \approx 10^{-9}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup>, der



nicht mit Hilfe von Gl. (5.16) zu verstehen ist. Der gefundene Wert stimmt mit Ergebnissen von Carius et al. überein, die außerdem finden, dass  $\eta\mu\tau$  mit der Dotierung ansteigt [96].

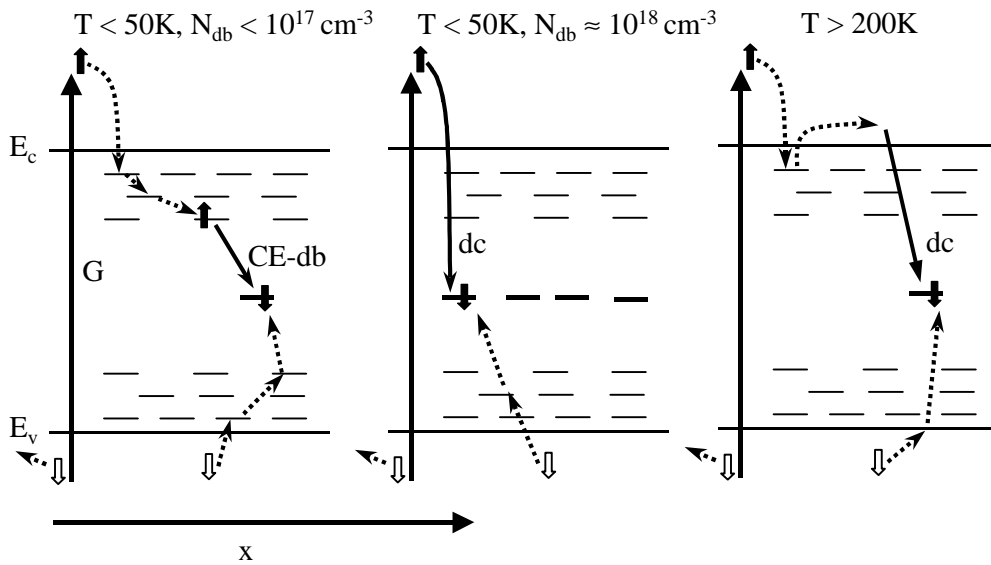
Im Modell von Hoheisel et al. wäre zwar ein größeres  $\eta\mu\tau$  als Folge einer größeren Bandbeweglichkeit von  $\mu\text{c-Si:H}$  gegenüber  $\text{a-Si:H}$  zu erklären, nicht jedoch eine Abhängigkeit von  $\eta\mu\tau$  von der Dotierung und die Detektion eines CE-db-EDMR-Signals. Ebenso lässt sich das überohmsche Verhalten der Photoleitfähigkeit bei hohen Feldern besser in einem Hoppingtransportmodell verstehen [102].

Die Details des Photoleitfähigkeitsmechanismus in  $\mu\text{c-Si:H}$  können somit nicht geklärt werden. Die EDMR-Ergebnisse zeigen aber, dass Transport und Rekombination nicht vollständig entkoppelt sein können, und aufgrund der qualitativen Ähnlichkeit des Temperaturverhaltens der Photoleitung in  $\text{a-Si:H}$  und  $\mu\text{c-Si:H}$  erscheint es plausibel, dass der Transport bei tiefen Temperaturen durch Hoppingprozesse in Bandausläuferzuständen erfolgt. Weitergehende Informationen über die Natur der Rekombinationsmechanismen können mit Hilfe der Ergebnisse aus den EDMR-Messungen gewonnen werden, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

### 5.2.3 Spinabhängige Rekombination

Die Frage nach mikroskopischen Rekombinationsmechanismen in  $\mu\text{c-Si:H}$  wird in dieser Arbeit mit Hilfe von EDMR-Messungen untersucht. Die Diskussion der Ergebnisse gliedert sich in zwei Abschnitte. Im ersten werden die Resultate zunächst qualitativ diskutiert. Offene Fragen werden im zweiten Abschnitt mit Hilfe eines im Vergleich zu bestehenden Ansätzen erweiterten EDMR-Modells behandelt. Die wesentlichen experimentellen Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Bei tiefen Temperaturen wird ein aus CE- und db1- bzw. db2-Signal zusammengesetztes EDMR-Signal gefunden. Die Linienparameter sind bei hinreichend niedriger Mikrowellenleistung identisch mit denen der ESR-Zentren. Bei hohen Mikrowellenleistungen ist das EDMR-Signal stark verbreitert.
- Der CE-db-Übergang wird mit Hilfe von ODMR-Messungen als strahlungslos identifiziert.
- Bei  $T = 300\text{ K}$  wird ausschließlich ein db-Signal beobachtet. Der Anteil der CE-Resonanz am EDMR-Signal fällt oberhalb einer Temperatur  $T_0$  ab, die mit der Depopulationstemperatur der CE-Zentren in ESR identisch ist.
- Der Anteil des CE-Signals sinkt mit steigender Defektdichte. Die Signalamplitude  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph}$  am Maximum der Resonanz steigt linear mit der Defektdichte an.
- Oberhalb der Temperatur  $T_0$  steigt die Photoleitfähigkeit stark an, während  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph}$  abfällt. Dabei ist  $T_0$  probenabhängig.



**Abbildung 5.11:** Schema der spinabhängigen Rekombinationsprozesse wie sie in EDMR beobachtet werden (durchgez. Pfeile), für verschiedene Temperatur und Defektdichte. Die Abbildung berücksichtigt nicht die Morphologie von  $\mu\text{c-Si:H}$ . Details siehe Text.

### 5.2.3.1 Qualitative Diskussion

Im Kapitel 5.2.2 wurde festgestellt, dass die Rekombination für  $T < 50\text{ K}$  als Tunnelprozess zwischen lokalisierten Zuständen erfolgt. Der in EDMR gefundene CE-db-Übergang ist ein Kandidat für einen solchen Prozess und es muss geprüft werden, inwieweit dieser Übergang der ratenbestimmende Schritt für die distant pair Rekombination bei  $T < 50\text{ K}$  sein kann. Zuvor wird jedoch diskutiert, worauf die Veränderung der Signalform, d.h. das Absinken des CE-Anteils mit steigender Temperatur und Defektdichte zurückzuführen ist.

Der Rückgang des CE-Anteils oberhalb  $T_0$  korreliert mit der in ESR beobachteten Entvölkerung der CE-Zentren (Abbildung 4.31). Dies legt den Schluss nahe, dass die Veränderung der EDMR-Signalform den Übergang zwischen zwei verschiedenen spinabhängigen Rekombinationsmechanismen anzeigt. Unterstützt wird diese These dadurch, dass die Photoleitfähigkeit für  $T < T_0$  nahezu temperaturunabhängig ist und oberhalb von  $T_0$  stark ansteigt, was auf einen Wechsel des Transportmechanismus hindeutet. Im Fall von  $\text{a-Si:H}$  wurde dagegen argumentiert, dass bei hohen Temperaturen derselbe Prozess (e-db) detektiert wird, der Anteil der Tailelektronenlinie jedoch aufgrund einer kurzen  $T_1$ -Zeit gegenüber der db-Linie vermindert ist [36]. Diese Argumentation steht, wie im Kapitel 5.2.3.2 gezeigt wird, jedoch im Widerspruch zum Paarmodell und das Signal bei  $T = 300\text{ K}$  kann nicht auf einen CE-db-Übergang zurückgeführt werden. Daher kann geschlossen werden, dass zwei verschiedene mikroskopische Prozesse detektiert werden, nämlich der CE-db-Übergang bei tiefen Temperaturen und kleinen Defektdichten einerseits und der direkte Einfang (direct capture, dc) von

Elektronen in db-Defekte bei hohen Temperaturen bzw. Defektdichten andererseits. Für hohe Defektdichten ( $N_{db} = 10^{18}$ ) erreicht die mittlere Defektdichte etwa die Dichte der CE-Zustände, so dass die Wahrscheinlichkeit für einen dc-Prozess als Konkurrenz zu einem Einfang in einen Tailzustand nach Photogeneration deutlich anwächst. Dies hat das Absinken des CE-db-Anteils am EDMR-Signal zur Folge<sup>25</sup>. Bei hohen Temperaturen hingegen sind die Elektronen im Leitungsband mobil und können in der unmittelbaren Nähe eines db-Defektes direkt eingefangen werden. Abbildung 5.11 stellt schematisch die in den verschiedenen Bereichen für das EDMR-Signal relevanten Rekombinationsschritte zusammen. Es ist wichtig zu betonen, dass die Dominanz des dc-Signals im Spektrum nicht mit einer Dominanz der dc-Rekombinationsrate gegenüber der CE-db-Rate gleichzusetzen ist, weil Prozesse unterschiedlicher Natur sehr verschiedene EDMR-Signalamplituden aufweisen können [34, 36].

Die Zuordnung des einfachen db-Signals zu einem dc-Prozess wird dadurch unterstützt, dass in c-Si ebenfalls nur das Signal des Rekombinationszentrums beobachtet, das Signal des Ausgangszustandes der Rekombination hingegen nicht detektiert wird [35, 141, 142]<sup>26</sup>. Das Fehlen einer zweiten Linie im Spektrum ist nur schwer erklärbar: Einerseits ist die große Signalamplitude (für  $\mu\text{c-Si:H}$  maximal  $\Delta\sigma_{ph}/\sigma_{ph} = -10^{-2}$  bei  $T = 5$  K) nur im Rahmen eines Paarmodells erklärbar, andererseits sollte im Paarmodell die Resonanz des Start- und Zielzustandes in der Regel mit gleicher Intensität detektiert werden<sup>27</sup>. Nach einem Vorschlag von Rong et al. ist der Widerspruch aufzulösen, wenn der Einfang des Elektrons in einen angeregten Zustand des Rekombinationszentrums und der spinabhängige Übergang zwischen diesem Elektron und einem Elektron im Grundzustand des Defektes erfolgt [33]. Dabei muss allerdings vorausgesetzt werden, dass der  $g$ -Wert der Elektronen in beiden Zuständen ununterscheidbar ist, was aufgrund von Gleichung (3.5) nicht unbedingt plausibel erscheint. Die Erklärung des Fehlens einer zweiten Linie stellt also weiterhin eine Herausforderung für die Entwicklung von EDMR-Modellen dar.

Den CE-db-Übergang kann man sich als einen Tunnelübergang zwischen lokalisierten Zuständen vorstellen. Solch ein Prozess würde prinzipiell die gefundene distant pair Kinetik erklären. Wie aus Abb. 4.34 ersichtlich ist, dominiert dieser Prozess das EDMR-Signal nur für kleine Defektdichten mit  $|\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph}| < 10^{-3}$ . Die Signalamplitude allein ist jedoch ungeeignet, um zu klären, ob der CE-db-Übergang die Rekombinationsrate bestimmt: Im EDMR-Paarmodell kann aus einer kleinen Signalamplitude nicht geschlossen werden, dass der detektierte Übergang ein unwichtiger (nicht dominanter) Rekombinationsprozess ist [34, 36].

<sup>25</sup> Dieses Argument gilt streng genommen nur für eine homogene Verteilung der db-Zustände über die Kristallitgrenzflächen. Es gibt aber erste Hinweise darauf, daß db-Zustände in  $\mu\text{c-Si:H}$  bevorzugt an Kolumnengrenzen lokalisiert sind [39, 140]. In diesem Falle müßten die statistischen Abstandsverteilungen zum „nächsten“ db- und CE-Zustand, sowie das Verhältnis der Einfangquerschnitte explizit ausgewertet werden. Für das qualitative Bild ist dies jedoch unerheblich.

<sup>26</sup> Gleichzeitig ist die Rekombination über tiefe Defekte in c-Si mit Hilfe des SRH Formalismus, also einem direkten Einfangprozess in tiefe Defektzustände beschreibbar.

<sup>27</sup> Hierauf wird nochmals im Abschnitt 5.2.3.2 näher eingegangen.

Als zweites Kriterium bietet sich die Abhängigkeit der Signalamplitude von der Defektdichte an. Für  $\mu\text{c-Si:H}$  wird  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph} \propto N_{db}$  gefunden. Berücksichtigt man die Veränderung der Linienform mit  $N_{db}$ , so ist festzustellen, dass diese Aussage nur für den dc-Anteil des Signals gilt. Die Messergebnisse schließen nicht aus, dass die Amplitude des CE-db-Übergangs nicht von  $N_{db}$  abhängt. Welche Abhängigkeit der Signalamplitude von  $N_{db}$  für einen dominanten spinabhängigen Rekombinationsprozess erwartet wird, hängt aber von dem betrachteten Rekombinationsmodell ab. In Modellen, in denen die Rekombination durch Einfang freier Elektronen in Rekombinationszentren bestimmt wird [29, 33] hängt  $\sigma_{ph}$  linear von  $N_{db}^{-1}$  ab, die relative resonante Änderung  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph}$  ist hingegen unabhängig von  $N_{db}$ . Für Modelle, in denen die Rekombination zwischen lokalisierten Zentren unterschiedlicher Natur erfolgt [36, 135, 139], ist hingegen vorstellbar, dass die Spinabhängigkeit der einzelnen Rekombinationsschritte, z.B. aufgrund einer Verringerung des mittleren Rekombinationsabstandes, von der Defektdichte abhängt. Ein solcher Fall wurde von Lips et al. angenommen, um die Abhängigkeit  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph}(N_{db})$  für a-Si:H zu erklären [36]. Lips et al. zeigen, dass  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph} \propto N_{db}$  gelten kann, wenn der spinabhängige Prozess die Rekombinationsrate bestimmt. Im Kapitel 5.2.3.2 wird überprüft, ob diese Vorstellung auf  $\mu\text{c-Si:H}$  übertragbar ist.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph}$  kann auf drei verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Diese sind (a) ein Wechsel des Transportmechanismus; (b) ein Umschalten zwischen zwei oder mehreren Rekombinationskanälen und (c) die Temperaturabhängigkeit des spinabhängigen Prozesses selbst, z.B. über die Änderung der prozessbestimmenden Zeitkonstanten.

Die Temperaturabhängigkeit der Photoleitung in  $\mu\text{c-Si:H}$  verläuft qualitativ ähnlich wie in a-Si:H, wo das Temperaturverhalten verstanden ist [135]. Bei tiefen Temperaturen ( $T < T_0 \approx 40$  K) erfolgt die Photoleitung in a-Si:H als „energy loss hopping“ (ELH) [135] und ist nur schwach temperaturabhängig. Für  $T > T_0$  ist  $\sigma_{ph}$  stark temperaturabhängig, was im Modell von Shklovskii et al. damit erklärt wird, dass der Transport in diesem Regime nicht mehr durch den ELH-Mechanismus bestimmt wird, sondern durch die stationäre Elektronenkonzentration im Tail. Der wesentliche Beitrag resultiert aus dem Transport bei einer Transportenergie  $E_t$  oberhalb des Quasiferminiveaus der Elektronen [130].  $E_t$  hängt nur von den Parametern der Tailzustandsdichteverteilung ab<sup>28</sup> und steigt mit der Temperatur in Richtung Leitungsband an, wodurch gleichzeitig  $\sigma_{ph}$  erhöht wird. Wird das Temperaturverhalten der Photoleitung in  $\mu\text{c-Si:H}$  in gleicher Weise interpretiert (vgl. [143]), so liegt der Schluss nahe, dass die Temperaturabhängigkeit des EDMR-Signals, d.h. das Verhalten ober- und unterhalb von  $T_0$ , mit einem Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus verknüpft ist. Die Frage, worauf die Variationsbreite der  $T_0$ -Werte in  $\mu\text{c-Si:H}$  zurückzuführen ist, kann derzeit nicht beantwortet werden. Für die hier untersuchten Proben konnte keine systematische Abhängigkeit von Probeneigenschaften wie Dotierung oder Defektdichte gefunden werden.

<sup>28</sup> Lokalisierungslänge  $a$ , Tailsteigung  $E_0$ , Konzentration  $n_0$

Als weitere Einflussgröße auf das EDMR-Signal kommt eine Verschiebung des Fermi-niveaus als Funktion der Temperatur in Betracht [11], welche sich auch in der Depopulation der CE Zustände ausdrückt. Mit  $E_f$  können sich die relativen Anteile verschiedener Rekombinationspfade verändern, und das EDMR-Signal beeinflussen.

Selbstverständlich wirkt sich außerdem die Temperaturabhängigkeit der in den spinabhängigen Übergang involvierten Raten und Prozesse auf die EDMR-Signalamplitude aus. Der für  $T > T_0$  gefundene Zusammenhang  $\Delta\sigma/\sigma \propto T^{-m}$  mit  $m = 2-3$  kann als erster Hinweis darauf gewertet werden, dass für hohe Temperaturen die Spin-Relaxationszeit  $T_1$  der db-Zustände die Temperaturabhängigkeit des Signals bestimmt: Die  $T_1$ -Zeiten der db-Zentren in a-Si:H und  $\mu\text{c-Si}$  stimmen gut miteinander überein [51] und es wird im Bereich  $5\text{ K} < T < 300\text{ K}$  ein Potenzgesetz  $T_1 \propto T^{-n}$ , mit  $n \approx 2.3$  gefunden [52]. Dies wird im Kapitel 5.2.3.2 noch näher beleuchtet.

Die obigen Betrachtungen machen deutlich, dass aufgrund der Komplexität des Problems eine quantitative Diskussion der EDMR-Signalamplituden im gesamten Temperaturbereich nur mit Hilfe eines vollständigen Transport und Rekombinationsmodells erfolgen kann. Daher bleibt die Diskussion der Signalamplituden in dieser Arbeit auf einen qualitativen Rahmen beschränkt.

### 5.2.3.2 Ein erweitertes EDMR Modell

In diesem Abschnitt sollen mit Hilfe eines erweiterten EDMR-Modells einige Aussagen der vorherigen Betrachtung untermauert bzw. bewiesen, einige offene Fragen beantwortet und einige Aussagen zu den ratenlimitierenden Größen des spinabhängigen Überganges getroffen werden. Es sollen folgende Fragen angesprochen werden:

- Kann der Polarisierungseffekt des Lepine-Modells vernachlässigt werden?
- Ist das CE-db-Signal nur die Überlagerung zweier unabhängiger Resonanzen oder ist es einem einzigen Prozess zuzuordnen?
- Woraus resultiert die Verbreiterung des Signals bei hohen Mikrowellenleistungen und welche Information kann daraus gewonnen werden?
- Welche Information ergibt sich aus dem Sättigungsverhalten des EDMR-Signals?
- Kann verifiziert werden, dass zwei verschiedene spinabhängige Übergänge (CE-db und dc) detektiert werden?

Aus der Identität von ESR- und EDMR-Linienparametern bei kleinen Mikrowellenleistungen kann geschlossen werden, dass die Spin-Spin-Wechselwirkung der Rekombinationspartner (CE & db) vernachlässigbar klein ist. Die Zustände nach Gl. (3.32) sind daher geeignete

Näherungen für die Eigenvektoren zum Spin-Hamiltonoperator. Im Falle ungekoppelter Spins gibt es je zwei gleichwertige Paarzustände ( $|\tilde{S}\rangle$  und  $|T\rangle$ ) und das von Lips et al. [36] entwickelte Ratengleichungssystem kann als Grundlage verwendet und erweitert werden. Dieses Modell wurde für a-Si:H und Temperaturen  $T > 100$  K, also für Transport in ausgedehnten Zuständen entwickelt. Es ist somit z.B. nicht geeignet, um Signalamplituden in einem ELH-Transportmodell nach Shklovskii et al. richtig zu beschreiben. Ebenso wird angenommen, dass der abschließende Locheinfang die Rekombinationsrate nicht beeinflusst, was ebenfalls eine starke Vereinfachung darstellt. Die im folgenden abgeleiteten Aussagen über Linienform und Sättigungsverhalten hängen jedoch nur schwach von den Details des Rekombinations- und Transportmodells ab und werden hauptsächlich durch die Ratenkoeffizienten beeinflusst, die das Schicksal eines Spinpaares bestimmen.

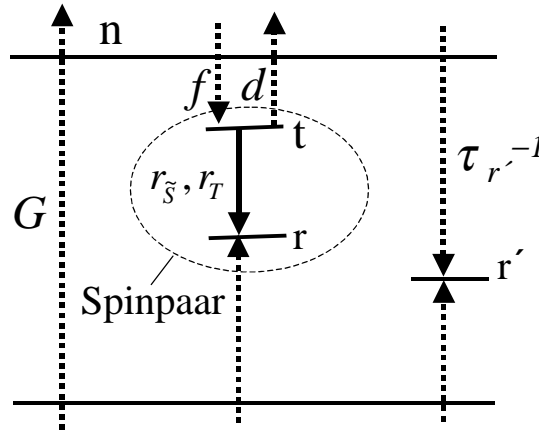
Voraussetzung des Modells ist, dass die Photoleitfähigkeit durch eine Trägersorte bestimmt wird, deren Beweglichkeit konstant ist<sup>29</sup>. Die Generation von Paarzuständen wird als monomolekular angesetzt. Die für das Modell wichtigen Prozesse sind in Abbildung 5.12 skizziert. Transporteلكترونen ( $n$ ) werden durch Photogeneration ( $G$ ) erzeugt. Rekombination erfolgt entweder über ein Spinpaar ( $t$ ,  $r$ ) oder spinunabhängig<sup>30</sup> über einen zweiten Kanal (Rekombinationszentrum  $r'$ , Einfangszeit  $\tau_{r'}$ ). Paarzustände bestehen aus einem einfach besetzten Rekombinationszentrum ( $r$ ) und einem zweiten paramagnetischen Zustand ( $t$ ), der z.B. mit einer flachen Haftstelle [36] oder einem angeregten Zustand des Rekombinationszentrums [33] identifiziert werden kann. Generation und Dissoziation der Paare erfolgen mit den Ratenkoeffizienten  $f$  bzw.  $d$ . Die Rekombination eines Paarzustandes geschieht spinabhängig mit den Ratenkoeffizienten  $r_{\tilde{S}} = r_s/2$  bzw.  $r_T$ . Die stationäre Dichte der Spinpaare in den Konfigurationen  $|\tilde{S}\rangle$  und  $|T\rangle$  wird im folgenden mit  $n_{\tilde{S}}$  bzw.  $n_T$  bezeichnet.

In allen bisherigen Paarmodellen wurde der Einfluss der Spinpolarisation der Rekombinationspartner im Magnetfeld vernachlässigt. Dieser kann mit Hilfe der Betrachtungen zum Lepine-Modell (Kapitel 3.4.3) für ungekoppelte Spins leicht in das Ratensystem integriert werden. Wird vorausgesetzt, dass der Einfang eines Elektrons in einen Paarzustand ohne Spinflip erfolgt, so kann die Wahrscheinlichkeit für die Generation eines Spinpaares in  $|\tilde{S}\rangle$ - oder  $|T\rangle$ -Konfiguration nach Gleichung (3.34) mit Hilfe der Polarisation  $P_n$ ,  $P_r$  der Ladungsträger  $n$  und Rekombinationszentren  $r$  ausgedrückt werden. Die Einfangsrate in eine  $|\tilde{S}\rangle$ -Konfiguration beträgt außerhalb der Resonanz somit  $\frac{1}{2} \cdot n \cdot f \cdot (1 - P_n P_r)$ , in eine  $|T\rangle$ -Konfiguration entsprechend  $\frac{1}{2} \cdot n \cdot f \cdot (1 + P_n P_r)$ . Wie im Lepine-Modell wird im Grenzfall hoher Mikrowellenleistungen die Polarisation des in Resonanz befindlichen Zentrums aufgehoben.

Zur Bestimmung der EDMR-Signalamplitude wird für den stationären Zustand inner- und außerhalb der Resonanz die Dichte  $n$  der Ladungsträger errechnet, was der Bedingung eines

<sup>29</sup> Hiermit wird nicht zwangsläufig Bandtransport vorausgesetzt.

<sup>30</sup> Genau genommen wird nur angenommen, dass der ratenbestimmende Schritt dieses Rekombinationspfades nicht spinabhängig ist.



**Abbildung 5.12:** Spinabhängige (—) und spinunabhängige (---) Übergänge im Ratenmodell. Details siehe Text.

langsamen adiabatischen Resonanzdurchganges [68] in ESR entspricht<sup>31</sup>. Wie im Kapitel 3.4.3 wird  $r_S \gg r_T$  vorausgesetzt. Alle im folgenden entwickelten Ausdrücke gelten unter dieser Voraussetzung. Das Ratengleichungssystem lautet hiermit:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \dot{n} &= G - fn + dn_{\tilde{S}} + dn_T - \frac{n}{\tau_{r'}} = 0 \\
 \text{b) } \dot{n}_{\tilde{S}} &= \frac{f}{2}(1 - P_n P_r)n - dn_{\tilde{S}} - \frac{r_S}{2}n_{\tilde{S}} + \frac{n_T - n_{\tilde{S}}}{2T_1^*} + W_{mw}(n_T - n_{\tilde{S}}) = 0 \\
 \text{c) } \dot{n}_T &= \frac{f}{2}(1 + P_n P_r)n - dn_T - r_T n_T - \frac{n_T - n_{\tilde{S}}}{2T_1^*} + W_{mw}(n_{\tilde{S}} - n_T) = 0
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

Der resonante oder spontane Umklapp eines Spins überführt ein Spinpaar aus einem  $|\tilde{S}\rangle$  in einen  $|T\rangle$ -Zustand und umgekehrt (vgl. Gl. (3.32)).  $W_{mw}$  bezeichnet den Ratenkoeffizienten für mikrowelleninduzierte und  $T_1^*$  die Zeitkonstante spontaner Spinumklappprozesse. Da  $T_1$ -Prozesse beider Spins ( $t, r$ ) gleichsam die Konfigurationen  $|\tilde{S}\rangle$  und  $|T\rangle$  ineinander überführen, gilt für  $T_1^*$ :

$$\frac{1}{T_1^*} = \frac{1}{T_1^t} + \frac{1}{T_1^r} \tag{5.18}$$

Der Faktor 2 vor  $T_1^*$  in Gl. (5.17)b, c) resultiert aus der üblichen Konvention, dass  $T_1$  die Relaxation der Besetzungsdifferenz zweier Spinniveaus beschreibt: Jeder  $T_1$ -Prozess verändert die Besetzungsdifferenz um den Wert 2 [64]. Die Besetzung der einzelnen Niveaus relaxiert daher mit der doppelten Zeitkonstante.

Bezeichnet  $n_0$  die stationäre Ladungsträgerdichte außerhalb der Resonanz, so gilt für die maximal zu erwartende Signalamplitude  $Y_{\max}^{\text{EDMR}}$ :

<sup>31</sup> In der ESR-Nomenklatur wird dies mit „slow adiabatic passage“ bezeichnet. Es muß aber betont werden, dass eine allgemeine Lösung die verschiedenen „Passage-Effekte“ berücksichtigen muss.

$$Y_{\max}^{EDMR} := \lim_{W_{mw} \rightarrow \infty} \frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \lim_{W_{mw} \rightarrow \infty} \frac{n(W_{mw}) - n_0}{n_0} \quad (5.19)$$

Die Lösung des Gleichungssystems ergibt:

$$Y_{\max}^{EDMR} = -f\tau_{r'} \frac{dT_1^* \left[ 1 + P_n P_r \left( 1 + \frac{4d}{r_s} \right) \right]}{\left[ 1 + f\tau_{r'} + \frac{4d}{r_s} \right] \left[ 1 + 2dT_1^* + \frac{4d}{r_s} (1 + dT_1^*) + 2r_T T_1^* \right]} \quad (5.20)$$

Der Ausdruck in Gl. (5.20) eignet sich in dieser Form kaum für eine weitergehende Diskussion. Es ist daher notwendig, Näherungen für den experimentell untersuchten Fall zu finden.

Die erste Frage ist, in welchem Fall der Polarisierungseffekt berücksichtigt werden muss<sup>32</sup>. Die Analyse des Zählers in Gl. (5.20) zeigt, dass die Polarisation nur einen relevanten Beitrag liefert, wenn  $d > r_s/(4P_n P_r)$  gilt. Für  $d \gg r_s/(4P_n P_r)$  gilt näherungsweise:

$$Y_{\max}^{EDMR} \approx - \frac{P_n P_r}{\left[ 1 + \frac{4d}{r_s f\tau_{r'}} \right] \left[ 1 + \frac{1}{dT_1^*} \right]} < -P_n P_r \quad (5.21)$$

Aus Gl. (5.21) kann leicht ersehen werden, dass das Polarisationsmodell nach Lepine [29] als Grenzfall in dem hier vorgestellten Modell enthalten ist: Ist der spinabhängige Prozess dominant ( $1/\tau_{r'} \rightarrow 0$ ), so entspricht die Signalamplitude für  $d \gg 1/T_1^*$  dem Resultat des Lepine-Modells ( $Y_{\max}^{EDMR} = -P_n P_r$ ). Diese sogenannte „normale“ Spinabhängigkeit der Rekombination ergibt sich also im Grenzfall großer Dissoziationsraten, was die Bezeichnung des Lepine-Modells als „Kollisionsmodell“ rechtfertigt<sup>33</sup>. Der Polarisierungseffekt bei Generation der Paare kann immer dann vernachlässigt werden, wenn für die Signalamplitude  $|Y^{EDMR}| > P_n P_r$  gilt. Dies war bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben der Fall und daher müssen die EDMR-Signale resonanten Übergängen innerhalb von Paarzuständen zugeschrieben werden. Im folgenden wird somit in den Gleichungen (5.17) und (5.20) die Polarisation  $P_n$ ,  $P_r$  vernachlässigt.

Werden zwei Resonanzen im EDMR-Spektrum detektiert (hier CE + db), so stellt sich die Frage, ob damit die beiden beteiligten Zentren eines spinabhängigen Überganges identifiziert werden. Ein möglicher Zugang liegt in der Analyse der Dispersion des EDMR-Signals bei Variation der Modulationsfrequenz des Magnetfeldes [25]. Nach Gl. (5.17) erfolgt die Leitfähigkeitsänderung symmetrisch bezüglich der Einzelresonanzen der beiden beteiligten

<sup>32</sup> Diese Analyse ist deshalb besonders wichtig, weil hiermit darüber entschieden wird, ob die Wirkung der Mikrowelle innerhalb der Korrelationszeit des Spinpaares (KSM) oder außerhalb dieser Zeit (Lepine) analysiert werden muß.

<sup>33</sup> Es gilt hingegen nicht, daß die normale Spinabhängigkeit als Grenzfall für kurze  $T_1$ -Zeiten folgt (vgl. [31]).



Zentren<sup>34</sup>. Die Ratenkoeffizienten prägen dem EDMR-Signal eine charakteristische Zeitkonstante  $\tau_{EDMR}$  auf, die für beide Resonanzen identisch ist<sup>35</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für das CE- und das db-Signal in  $\mu\text{c-Si:H}$  das gleiche Frequenzverhalten gefunden (Abbildung 4.27), wodurch die Zuordnung des Signals zum CE-db-Übergang gerechtfertigt wird.

Im folgenden wird gezeigt, dass die Identifikation eines Spinpaares auch mit Hilfe des Sättigungsverhaltens der EDMR-Resonanzen und der experimentell beobachteten Leistungsverbreiterung möglich ist. Das Sättigungsverhalten und die Linienbreite einer EDMR-Resonanz kann für ungekoppelte Spins formal in gleicher Weise wie für einen ESR-Übergang behandelt werden (vgl. Kapitel 1.1). Allerdings sind die Zeitkonstanten  $T_1$  und  $T_2$  durch  $T_1^{EDMR}$  und  $T_2^{EDMR}$  zu ersetzen, welche sich aus der Natur des Spinpaar-Überganges ergeben und im folgenden hergeleitet werden sollen. In ESR (Bloch-Gleichungen) parametrisiert  $T_1$  die Energierelaxation, welche einer Gleichbesetzung der Niveaus durch die resonante Mikrowelle entgegenwirkt und so das Sättigungsverhalten des ESR-Signals bestimmt.  $T_2$  bezeichnet dagegen die Phasenkohärenzzeit in der die kohärente Wechselwirkung eines Spins mit der resonanten Mikrowelle stattfinden kann. Hieraus kann der Übergangsratenkoeffizient  $W_{mw}$  abgeleitet werden. Am Resonanzpunkt ( $\omega = \omega_0$ ) gilt im Falle einer homogenen Resonanz [68]:

$$W_{mw} = \gamma^2 H_1^2 T_2 \quad (5.22)$$

Durch Einsetzen von Gl. (5.22) in Gl. (3.19) und Gl. (3.24) kann die ESR-Signalamplitude in Resonanz  $Y(\omega = \omega_0)$  in folgender Form dargestellt werden:

$$Y(\omega = \omega_0) = Y_0 \frac{W_{mw}}{1 + T_1 W_{mw}} \quad (5.23)$$

Gleichung (5.23) kann als Definitionsgleichung für  $T_1$  verwendet werden. Im EDMR-Modell sind die Relaxationsmechanismen vollständig im Gleichungssystem (5.17) enthalten. Nach Lösung des Gleichungssystems<sup>36</sup> lässt sich die EDMR-Signalamplitude in einer Gleichung der Form (5.23) ausdrücken. Die Sättigungszeitkonstante für das EDMR-Signal  $T_1^{EDMR}$  errechnet sich daraus zu:

$$T_1^{EDMR} = \frac{2T_1^*}{1 + \kappa T_1^* d + 2T_1^* r_T} \quad (5.24)$$

Der Wert des Faktors  $\kappa$  hängt davon ab, ob der spinabhängige Prozess dominant ( $1/\tau_r \rightarrow 0$ :  $\kappa = 1$ ) oder nicht dominant ist<sup>37</sup>. In letzterem Fall ( $f \ll 1/\tau_r$ ) gilt  $\kappa = (4 + 2r_s/d)/(4 + r_s/d)$  und  $\kappa$  liegt demnach zwischen 1 und 2.

Wird  $T_1^{EDMR}$  durch Spinrelaxation bestimmt ( $d, r_T \ll 1/T_1^*$ ), so ist  $T_1^{EDMR} = 2T_1^*$ . Der Faktor 2 ist darauf zurückzuführen, dass in die EDMR-Signalamplitude nicht die Besetzungsdifferenz,

<sup>34</sup> Es wird später noch gezeigt, daß auch die induzierten Spinflipraten  $W_{mw}$  vergleichbar sind.

<sup>35</sup> Im Dispersionsgebiet erfolgt die Messung nicht mehr in „slow adiabatic passage“, d.h. das Meßergebnis ist davon abhängig, welches „Passage-Regime“ gilt.

<sup>36</sup> mit  $P_n P_r = 0$

<sup>37</sup> Dies liegt darin begründet, dass die Generationsrate der Paarzustände linear von der Trägerdichte  $n$  abhängt.

sondern primär die Population der  $|\tilde{S}\rangle$ -Zustände eingeht. Für einen große Dissoziationsratenkoeffizienten ist  $T_1^{EDMR} \approx d^{-1}$ , in Übereinstimmung mit einer Grenzfallbetrachtung von Rong [33] sowie von Xiong und Miller [34].

Neben einem Ausdruck für  $T_1^{EDMR}$  muss für das Spinpaarmodell auch die Analogie zur  $T_2$  Zeitkonstanten gefunden werden. In ESR gilt  $T_2 < 2 \cdot T_1$ , d.h.  $T_2$  wird durch die Lebensdauer des in Resonanz befindlichen Zustandes limitiert [64]. In Analogie hierzu wird  $T_2^{EDMR}$  durch die Lebensdauer des Paarzustandes in Resonanz  $T_{Paar}$  begrenzt. Im Gegensatz zur ESR unterscheiden sich hier aufgrund der Spinabhängigkeit der Rekombination die Lebensdauern des Start- und Zielzustandes eines Übergangs. Beschreibt man den Paarzustand während eines resonanten Übergangs als Mischzustand aus  $|\tilde{S}\rangle$ - und  $|T\rangle$ -Anteilen ( $\delta|\tilde{S}\rangle + (1-\delta)|T\rangle$ ), so wirken die  $T_{Paar}$  limitierenden Raten<sup>38</sup> jeweils proportional zu den relativen Anteilen des  $|\tilde{S}\rangle$ - bzw.  $|T\rangle$ -Zustandes. Bei Mittelung über einen vollständigen Spinflip („Drehung eines Spins um  $180^\circ$ “) ergibt sich damit für  $T_{Paar}$ :

$$\frac{1}{T_{Paar}} = \int_0^1 \delta \underbrace{\left( \frac{1}{2T_1^*} + \frac{r_S}{2} + d \right)}_{\tilde{S}} + (1-\delta) \underbrace{\left( \frac{1}{2T_1^*} + r_T + d \right)}_T d\delta = \frac{1}{2T_1^*} + \frac{r_S}{4} + \frac{r_T}{2} + d \quad (5.25)$$

Ist  $T_2$  für den betrachteten Spin durch  $T_1$  limitiert, so gilt

$$T_2^{EDMR} = T_{Paar}, \quad (5.26)$$

sonst ist  $1/T_2^{EDMR} = 1/T_2 + 1/T_{Paar}$ . Das Ergebnis in Gl. (5.25) entspricht einem Ergebnis von Mehring [38, 144].

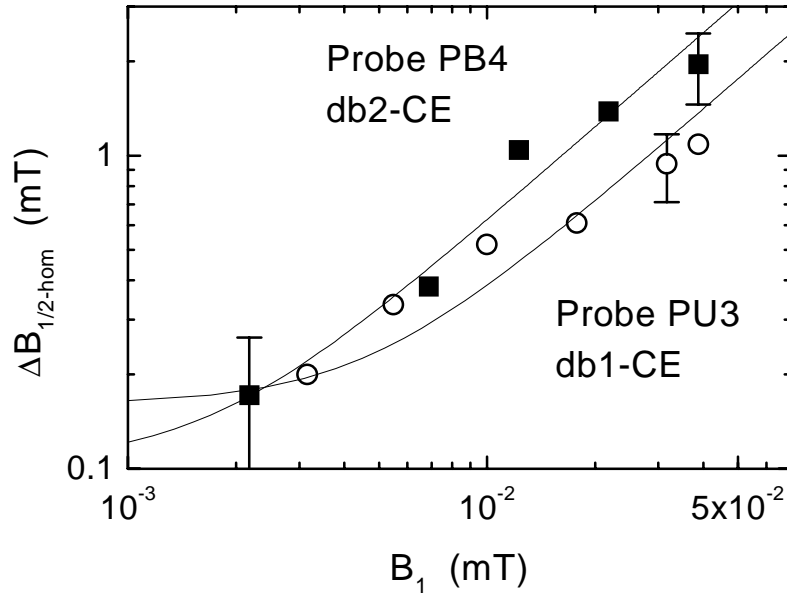
Da die  $|\tilde{S}\rangle - |T\rangle$ -Übergänge im Spinpaar somit – abgesehen von den wirkenden Relaxationsprozessen – völlig analog zu den im Kapitel 3.4.1 betrachteten ESR-Resonanzen erfolgen, können die Ergebnisse aus den Gleichungen (3.20), (3.23) und (3.25) durch einfache Substitution  $Y_0 \rightarrow Y_0^{EDMR}$ ,  $T_1 \rightarrow T_1^{EDMR}$ ,  $T_2 \rightarrow T_2^{EDMR}$  übernommen werden. Das EDMR-Signal (für einen der beiden beteiligten Spins) ergibt sich damit mit Hilfe von Gl. (5.20) und (5.23) im Fall einer homogen verbreiterten Resonanz zu:

$$Y^{EDMR}(\omega) = \frac{Y_{\max}^{EDMR}}{T_1^{EDMR}} \mathcal{H}_1^2 \frac{1}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1^{EDMR} T_2^{EDMR}} \cdot \frac{T_2^{EDMR}}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \frac{(T_2^{EDMR})^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1^{EDMR} T_2^{EDMR}}} \quad (5.27)$$

Aus Gleichung (5.27) resultiert, dass sich im Falle homogener Resonanzen zwei EDMR-Signale gleicher Amplitude, Breite und gleichen Sättigungsverhaltens ergeben, sofern für beide Zentren  $T_2 > T_{Paar}$  gilt<sup>39</sup>. Im Falle inhomogen verbreiteter Linien gilt das gleiche nur für die Integrale über die Signale. Das „Verschwinden“ einer Linie im EDMR-Spektrum kann somit im Rahmen des Paarmodells nur mit einer großen, nicht detektierbaren inhomogenen Linien-

<sup>38</sup> Spinflip, Dissoziation und Rekombination des Paares

<sup>39</sup> Für  $T_2 > T_1$  gilt immer auch  $T_2 > T_{Paar}$



**Abbildung 5.13:** Homogene Linienbreite der EDMR-Spektren für Probe PU3 und PB4 bei  $T = 5\text{ K}$  als Funktion von  $B_1$ . (—) Anpassung nach Gl.(5.27). Details siehe Text.

breite oder einer sehr großen homogenen Linienbreite aufgrund von  $T_2 \ll T_{\text{Paar}}$  erklärt werden<sup>40</sup>.

Durch die Identifikation der Zeiten  $T_1^{\text{EDMR}}$  und  $T_2^{\text{EDMR}}$  ergibt sich ein Zugang zur Analyse der Linienformen und des Sättigungsverhaltens der EDMR-Signale. Die db- und CE-ESR-Resonanzen sind allerdings inhomogen verbreitert. Die Linienformfunktion aus Gl. (5.27) gilt dann nur für die homogen verbreiterten Spinpakete innerhalb der beiden EDMR-Resonanzen. Deren Linienbreite  $\Delta B_{1/2\text{-hom}}$  kann aus den gemessenen Spektren mit Hilfe einer Anpassung beider Teilsignale (CE und db) durch die Konvolution einer Gauß- mit einer Lorentzlinie (Voigt-Linie) gewonnen werden. Dabei werden für die inhomogenen Linienbreiten die Parameter der ESR-Resonanzen gewählt<sup>41</sup>. Für hohe Mikrowellenleistungen sind die Spektren auf diese Weise gut anzupassen. Dies stützt zusätzlich die Aussage, dass CE- und db-Signal zum selben spinabhängigen Übergang gehören. (vgl. Abbildung 4.26). Die aus der Anpassung extrahierten  $\Delta B_{1/2\text{-hom}}$  sind für zwei Proben (PU3 und PB4) als Funktion der Mikrowellenleistung in Abbildung 5.13 aufgetragen.

Die mit dem verwendeten Resonator maximal erreichbare  $B_1$ -Feldstärke betrug  $B_1 \approx 4 \cdot 10^{-2}\text{ mT}$ <sup>42</sup>. Aus den homogenen Linienbreiten für diese Leistung ( $\Delta B_{1/2\text{-hom}} \approx 1.1\text{ mT}$  bzw.  $2\text{ mT}$ , Abbildung 5.13) folgt mit Gl. (3.22)  $T_1^{\text{EDMR}}/T_2^{\text{EDMR}} \approx 200$  (Probe PU3, db1-CE) bzw.  $T_1^{\text{EDMR}}/T_2^{\text{EDMR}} \approx 700$  (Probe PB4, db2-CE). Für die db-Zentren kann aber aufgrund der

<sup>40</sup>  $T_1$  wirkt dagegen immer symmetrisch auf beide Resonanzen

<sup>41</sup> Die Annahme einer Gauß-Linie für die inhomogene Linienform der CE-Linie ist allerdings eine grobe Näherung, die zu einer schlechten Anpassung bei kleinen Mikrowellenleistungen führt.

<sup>42</sup> lt. Angabe Fa. Bruker :  $2B_1 = k \cdot p_{\text{mw}}$  mit  $k = 2 \cdot 10^{-4}\text{ mT/mW}$

kleinen Defektdichte ( $N_{db} < 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )  $T_2 > T_{Paar} = T_2^{EDMR}$  vorausgesetzt werden<sup>43</sup>. Unter dieser Voraussetzung gilt für  $T_1^{EDMR} / T_2^{EDMR}$  mit Gl. (5.24) und (5.26):

$$\frac{T_1^{EDMR}}{T_2^{EDMR}} = \frac{1 + T_1^* \left( \frac{r_s}{2} + 2d \right)}{1 + \kappa T_1^* d + 2r_T T_1^*} \quad (5.28)$$

Gl. (5.28) kann nur für  $r_s \gg d$  und  $r_s \gg 2/T_1^*$  Werte  $T_1^{EDMR} / T_2^{EDMR} \gg 1$  annehmen. Die beobachtete Leistungsverbreiterung ist also nur zu erklären, wenn  $r_s$  der größte der beteiligten Ratenkoeffizienten ist. In diesem Fall gilt:

$$\frac{T_1^{EDMR}}{T_2^{EDMR}} \approx \frac{r_s}{\frac{1}{2T_1^*} + \frac{\kappa}{2}d + r_T} \quad \text{und} \quad T_2^{EDMR} \approx 4/r_s \quad (5.29)$$

Mit Hilfe der Spin-Gitter Relaxationszeit des CE-Zentrums (es gilt  $T_1^{CE} \ll T_1^{db}$  [51]) kann eine untere Grenze für den Wert des Nenners in Gl. (5.29) angegeben werden. Malten et al. finden  $T_1^{CE}(5 \text{ K}) \approx 10^{-4} \text{ s}$  [51, 53]<sup>44</sup>. Mit  $T_1^{EDMR} / T_2^{EDMR} \approx 200$  bzw. 700 kann so nach Gl. (5.29) eine untere Grenze  $r_s > 10^6 \text{ s}^{-1}$  (CE-db1, Probe PU3) bzw.  $r_s > 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  (CE-db2, Probe PB4) angegeben werden. Für kleine  $B_I$  wird  $\Delta B_{1/2-hom}$  nach Gl. (5.27) durch  $T_2^{EDMR}$  bestimmt. Die Linienform der Signale ist für kleine  $B_I$  identisch mit den ESR-Signalen (Abbildung 4.25), d.h.  $\Delta B_{1/2-hom}$  kann gegenüber der inhomogenen Linienbreite vernachlässigt werden. Mit Gl. (5.29) ist hieraus eine obere Grenze  $r_s < 10^8 \text{ s}^{-1}$  abschätzbar. Die in Abbildung 5.13 gezeigte Anpassung von  $\Delta B_{1/2-hom}$  auf Grundlage der Gleichung (5.27) ergibt Werte für  $r_s$  zwischen den oben angegebenen Grenzen. Die aus dem Fit der Spektren ermittelten Werte für  $\Delta B_{1/2-hom}$  sind für kleine  $B_I$  jedoch zu unsicher, um aus der Anpassung eine genauere Bestimmung von  $r_s$  ableiten zu können. Damit ist leider auch nicht zu klären, ob der Nenner in Gl. (5.29) durch  $T_1^{CE} = T_1^*$ ,  $d$  oder  $r_T$  bestimmt wird. Festzuhalten ist allerdings, dass das Modell in der Lage ist, die Leistungsverbreiterung der Signale zu erklären und hierdurch  $r_s$  als größten der beteiligten Ratenkoeffizienten in Gl. (5.17) zu identifizieren.

Die letzte Feststellung kann auch dazu genutzt werden, die Aussage zu untermauern, dass der dc-Prozess nicht der dominante, ratenbestimmende Rekombinationsschritt ist. Ist  $r_s$  der größte aller beteiligten Ratenkoeffizienten, so vereinfacht sich Gl. (5.20) zu:

$$Y_{\max}^{EDMR} \approx -\frac{1}{2} \frac{f\tau_{r'}}{1 + f\tau_{r'}} \frac{1}{1 + \frac{1}{d} \left( \frac{1}{2T_1^*} + r_T \right)} \quad (5.30)$$

<sup>43</sup> Durch spektrales Lochbrennen wurde  $T_2 > T_1/2$  in Puls-ESR (Probe PU1,  $T = 5 \text{ K}$ ) experimentell nachgewiesen.

<sup>44</sup> Eine eigene Messung der  $T_1$ -Zeiten für  $T = 30 \text{ K}$  ergab eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Malten et al.

Im letzten Term von Gl. (5.30) ist  $r_T$  der einzige Ratenkoeffizient für den ein Anstieg mit  $N_{db}$  physikalisch sinnvoll erscheint<sup>45</sup>. Daraus würde aber ein Abfall des Signals mit steigendem  $N_{db}$  resultieren, was im Widerspruch zum experimentellen Ergebnis steht. Erklärbar ist ein linearer Anstieg der Signalamplitude in dem hier vorgestellten Modell, wenn der Einfangratenkoeffizient  $f$  in Paarzustände (wie im Lepine-Modell) linear mit  $N_{db}$  ansteigt. Für den dc-Prozess ist eine solche Annahme vernünftig, wenn der zweite Startzustand nach dem Bild von Rong et al. als angeregter Defektzustand aufgefasst wird. Ist der spinabhängige Prozess nicht dominant, so ist  $f \ll 1/\tau_r$  und nach Gl. (5.30) folgt  $Y^{EDMR} \propto f \propto N_{db}$ . Obwohl das Ergebnis in dieser Form nur für das angenommene Rekombinationsmodell gilt, ist es trivial, dass die EDMR-Signalamplitude ansteigt, wenn der Anteil spinabhängiger Rekombinationsprozesse an der gesamten Rekombinationsrate zunimmt. Für die Rekombination über dangling bond Defekte ist es zudem wichtig anzumerken, dass aufgrund des amphoteren Charakters auch die Rekombination über einen anderen Ladungszustand einen spinunabhängigen Konkurrenzkanal darstellen kann (z.B. dann, wenn der ratenbestimmende Schritt der Einfang eines Elektrons in ein positiv geladenes db ist).

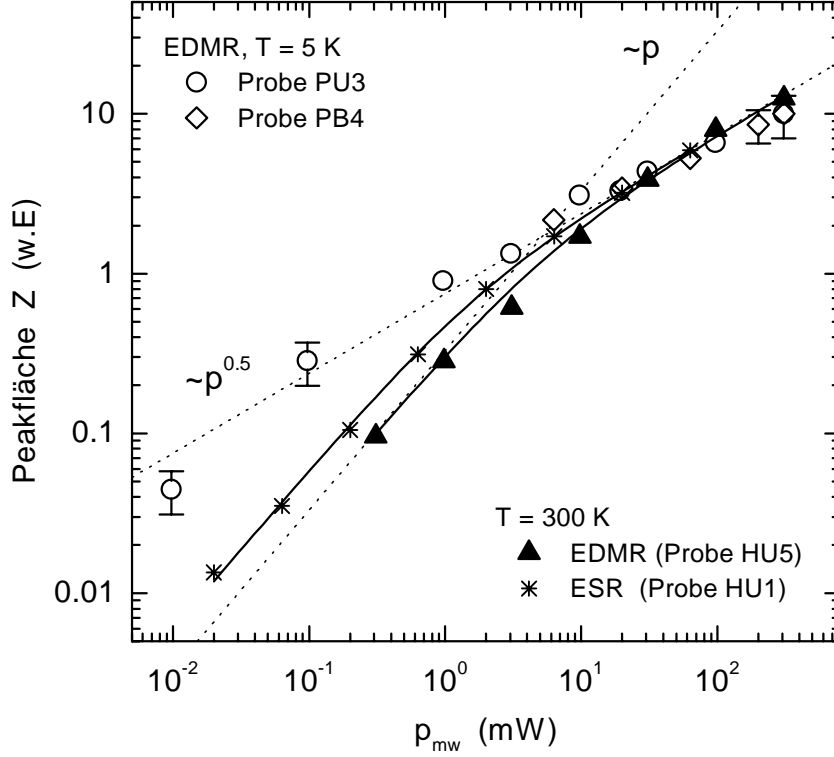
Die maximale gemessene Signalamplitude für  $N_{db} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  beträgt  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph} = -10^{-2}$ , der maximal zu erwartende Effekt im vorgestellten Paarmodell  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph} = -0.5$ . In der Regel wird dieser Grenzwert jedoch nicht erreicht, z.B. weil die Triplettrekombination oder  $T_1$ -Prozesse die Amplitude limitieren, und ein Wert von  $\Delta\sigma_{ph} / \sigma_{ph} = -10^{-2}$  kann als Bestätigung dafür gewertet werden, dass db-Defekte in  $\mu\text{c-Si:H}$  ein wichtiges Rekombinationszentrum sind.

Aus Gl. (5.30) folgt weiter, dass für das gesättigte EDMR-Signal  $Y^{EDMR} \propto T_1^*$  gilt, wenn  $2d \ll 1/T_1^*$  und  $2r_T \ll 1/T_1^*$  erfüllt sind. Der Abfall der Signalamplitude (dc-Signal) für hohe Temperaturen nach  $Y^{EDMR} \propto T^{-m}$ , mit  $m = 2-3$  kann daher als Hinweis gewertet werden, dass der EDMR-Effekt in diesem Regime durch db-Spin-Gitter-Relaxation limitiert wird. Diese Vermutung wird auch durch die Untersuchung des Sättigungsverhaltens bestärkt, die im folgenden behandelt wird.

Anhand des Sättigungsverhaltens des EDMR-Signals kann insbesondere gezeigt werden, dass das EDMR-Signal bei  $T = 300 \text{ K}$  nicht auf einen CE-db-Übergang zurückzuführen ist. Die Sättigung des EDMR-Signals wird durch den Term  $1 + \gamma^2 B_1^2 T_1^{EDMR} T_2^{EDMR}$  bestimmt (Gl. (5.27)). Da die Signalförmigkeit weder lorentzförmig noch unabhängig von der Mikrowellenleistung ist, muss die Leistungsabhängigkeit der EDMR-Signale anhand der Fläche  $Z$  unter den Resonanzen ausgewertet werden. Sowohl für die Fläche unter einer homogen (Gl. (3.20)) als auch einer inhomogen (Gl. (3.23)) verbreiterten Resonanz gilt

$$Z \propto B_1^2 \left( 1 + \gamma^2 B_1^2 T_1^{EDMR} T_2^{EDMR} \right)^{-1/2}. \quad (5.31)$$

<sup>45</sup> Vgl. die Diskussion zu  $r_S$  im Abschnitt 5.2.3.1 für Tunnelrekombination.



**Abbildung 5.14:** Sättigungsverhalten der EDMR-Signalfächen bei  $T = 5$  K (O, ◇) und  $T = 300$  K (▼), sowie des ESR-Signals multipliziert mit  $p_{mw}^{1/2}$  ( $T = 300$  K) (\*); (—) Anpassungen nach Gl. (5.31).

Die Auswertung der Sättigung kann damit unabhängig von der Linienform erfolgen. Abbildung 5.14 zeigt  $Z$  als Funktion der Mikrowellenleistung  $p_{mw}$  für zwei Proben bei  $T = 5$  K und eine dritte Probe bei  $T = 300$  K. In der Abbildung ist zusätzlich die Leistungsabhängigkeit der db-Resonanz in ESR für  $T = 300$  K eingetragen, wobei die Signalamplitude mit  $B_1$  multipliziert wurde, um dem Umstand Rechnung zu tragen, dass das ESR-Signal mit einem linearen Detektor gemessen wurde [50]. Die Messungen sind so normiert, dass sich Koinzidenz für  $p_{mw} \approx 30$  mW ergibt. Bei  $T = 5$  K wird oberhalb  $p_{mw} = 0.1$  mW  $Z \propto p^{1/2}$  gefunden, was in Einklang mit den oben abgeschätzten  $T_1^{EDMR}$  und  $T_2^{EDMR}$ -Werten steht. Die Anpassung des Sättigungsverhaltes der ESR bzw. EDMR Resonanz für  $T = 300$  K mit Gleichung (5.31) ergibt  $T_1 T_2 \approx T_1^2 = 4 \cdot 10^{-12} \text{ s}^2$  bzw.  $T_1^{EDMR} T_2^{EDMR} = 1.3 \cdot 10^{-12} \text{ s}^2$ .

Unter der Voraussetzung  $T_2 > T_{Paar}$  kann das Produkt  $T_1^{EDMR} \cdot T_2^{EDMR}$  aus Gl. (5.24) und (5.25) errechnet werden:

$$T_1^{EDMR} T_2^{EDMR} = \frac{4T_1^{*2}}{\left[1 + T_1^* \left(\frac{r_S}{2} + 2d\right)\right] \left[1 + \kappa T_1^* d + 2T_1^* r_T\right]} \quad (5.32)$$

Aus Gl. (5.32) ist abzulesen, dass  $T_1^{EDMR} T_2^{EDMR} \leq 4T_1^{*2}$  gilt. Für das CE-Zentrum ist bei  $T = 300$  K jedoch  $T_1 \ll 10^{-7} \text{ s}$  [51], so dass das gemessene Sättigungsverhalten ( $T_1^{EDMR} T_2^{EDMR} = 1.3 \cdot 10^{-12} \text{ s}^2$ ) eine Beteiligung des CE-Zustandes am beobachteten Spinpaarübergang ausschließt. Vielmehr ist das EDMR-Sättigungsverhalten vergleichbar mit der

Sättigung der db-Resonanz in ESR, wie Abbildung 5.14 zeigt. Der zweite (nicht detektierte) Zustand des Spinpaares muss also eine  $T_I$ -Zeit größer oder vergleichbar der des db-Zustandes besitzen. Darüber, ob dies als Indiz zur Stützung des Modells von Rong et al. (Rekombination aus einem angeregten db-Zustand) herangezogen werden kann, soll an dieser Stelle nicht weiter spekuliert werden.

Ein völlig analoges experimentelles Ergebnis wird auch für a-Si:H gefunden [36]: Bei  $T = 300$  K wird nur das db-Signal beobachtet und die Sättigung des EDMR-Signals ist vergleichbar mit der Sättigung der db-Resonanz in ESR. Damit scheidet auch für a-Si:H bei Raumtemperatur die Zuordnung des Signals zu einem Tail-db-Übergang aus. In diesem Falle würde  $T_1^{\text{EDMR}}$  durch  $T_I^e$  der Talelektronen nach oben limitiert. Für  $T = 300$  K ist  $T_I^e \approx 10^{-8}$  s [52] und eine Sättigung des EDMR-Signals wäre mit den zur Verfügung stehenden  $B_I$ -Feldern nicht möglich.

Neben  $T_I$  können auch die anderen beteiligten Ratenparameter die Sättigung des EDMR-Signals bestimmen. Ist  $d$  der dominierende Ratenkoeffizient, so folgt  $T_1^{\text{EDMR}} \cdot T_2^{\text{EDMR}} \approx (2/\kappa) \cdot d^{-2}$ , d.h. aus  $T_1^{\text{EDMR}} T_2^{\text{EDMR}} \approx 10^{-12} \text{ s}^2$  kann für  $T = 300$  K als obere Grenze für  $d$  der Wert  $d \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$  angegeben werden. Ist  $r_S$  der größte Ratenparameter so vereinfacht sich Gl. (5.32) zu:

$$T_1^{\text{EDMR}} T_2^{\text{EDMR}} = \frac{8}{r_S (1/T_1^* + \kappa d + 2r_T)} \quad (5.33)$$

Wird der aus der Sättigung des ESR Signals bestimmte Wert  $T_I^{\text{db}}(300 \text{ K}) \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  in Gl. (5.33) eingesetzt, so ergibt sich als obere Grenze für  $r_S$  bei dieser Temperatur der Wert  $r_S \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

Die wesentlichen Ergebnisse, welche durch Analyse von Linienform und Sättigungsverhalten der EDMR-Signale auf Grundlage eines erweiterten EDMR-Modells abzuleiten sind, können wie folgt zusammengefasst werden:

- Der Spinpolarisationseffekt kann für die Signale in  $\mu\text{c-Si:H}$  vernachlässigt werden.
- Das CE-db-Signal ist einem Spinpaarübergang zuzuordnen.
- Die deutliche Leistungsverbreiterung bei tiefen Temperaturen kann als Folge des Paarmodells erklärt werden und resultiert daraus, dass  $r_S$  der dominierende Ratenkoeffizient ist.
- Die lineare Abhängigkeit des Signals von  $N_{\text{db}}$  (bei  $T = 5$  K) legt nahe, dass der dc-Prozess nicht der dominante, ratenbestimmende Rekombinationsschritt ist. Darüber, ob der CE-db-Übergang die Rekombination bei  $T = 5$  K bestimmt, kann keine Aussage getroffen werden. Die Frage, ob die in Kapitel 5.2.3.1 gefundene distant pair Kinetik auf diesen Übergang zurückzuführen ist, bleibt daher offen.
- Bei  $T = 300$  K wird ein Paarübergang ohne Beteiligung des CE-Zentrums detektiert (dc-Prozess). Dies steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis, dass in den hier untersuchten Proben CE-Zustände oberhalb  $T_0$  entvölkert werden.

- Linienform und Sättigungsverhalten ermöglichen einen Zugang zur Größe der involvierten Ratenkoeffizienten.

### 5.3 Schlussbetrachtungen

Abschließend soll noch einmal auf die Rolle der Morphologie und die Frage der strukturellen Zuordnung der gefundenen Resonanzen eingegangen werden. Die Morphologie von  $\mu\text{c-Si:H}$  legt eine Zuordnung der Tail- (CE & CH) und Defektresonanzen (db1, db2) zu Kristallit- oder Kolumnengrenzen nahe. In Abbildung (Abb. 5.15) ist die Struktur von  $\mu\text{c-Si:H}$  schematisch dargestellt. Während die Bereiche innerhalb der Kolumnen aus kleinen Kristalliten bestehen und die Grenzen zwischen ihnen als typische Kristallbaufehlern identifiziert werden können, sind die Kolumnengrenzen durch stärker ungeordnete Phasen (vgl.  $\text{a-Si:H}$ ) gekennzeichnet. In der Literatur wird in drei Arbeiten argumentiert, dass db-Zentren vornehmlich an den ungeordneten Grenzen der Kolumnen zu erwarten sind. Zhou et al. finden eine Modulation des Elektronenspinechos der db-Zentren durch den Kernspin von Wasserstoff. Hieraus schließen die Autoren, daß die Defekte im Gegensatz zu den CE-Zentren in einer wasserstoffreichen Umgebung liegen [115], was eine Zuordnung zu Kolumnengrenzen nahelegt. Allerdings konnte dieses Ergebnis bislang nicht bestätigt werden [116]. Lips et al. haben gefunden, dass in getemperten Proben schon für  $N_{db} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ein db-Hoppingsignal zu beobachten ist. Hierfür müssen die Hopzeiten kurz gegen die  $T_1$ -Zeit der Zentren sein (vgl. Kapitel 5.2.3.2), was nur dann erfüllt ist, wenn die Defekte bevorzugt an Kolumnen lokalisiert sind [39]. Allerdings wird durch Temperung der  $g$ -Wert zu  $g = 2.0055$  verschoben, was nahe legt, dass die so zusätzlich erzeugten Defekte verschieden von den in dieser Arbeit untersuchten db-Zentren sind. Dies kann auch für die von Rath et al. untersuchten Hot-Wire-Proben der Fall sein, die oberhalb von  $T = 400^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden. Rath et al. finden Anzeichen für eine Heisenberg-Austauschwechselwirkung der Defekte, was wiederum nur erklärbar ist, wenn die db-Zentren an Kolumnengrenzen lokalisiert sind [140].

Ein Argument dafür, dass die Defekte an den Kristallitgrenzen innerhalb der Kolumnen liegen, ist dass der  $g$ -Wert des db1-Zentrums gut dem von dangling bonds in poly-Si entspricht. Ein zweites Argument ergibt sich aus der kleinen Defektdichte in  $\mu\text{c-Si:H}$ : Nimmt man an, dass  $n_{db} = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  Defekte homogen auf die Oberflächen der Kristallite verteilt sind, so ergibt sich eine Flächendichte von  $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , was ein realistischer, wenn nicht sehr niedriger Wert für Si-Grenzflächen ist [9]. Anhand der in dieser Arbeit vorliegenden Daten kann letztendlich nicht entschieden werden, ob db-Zentren bevorzugt an Kolumnengrenzen lokalisiert sind.

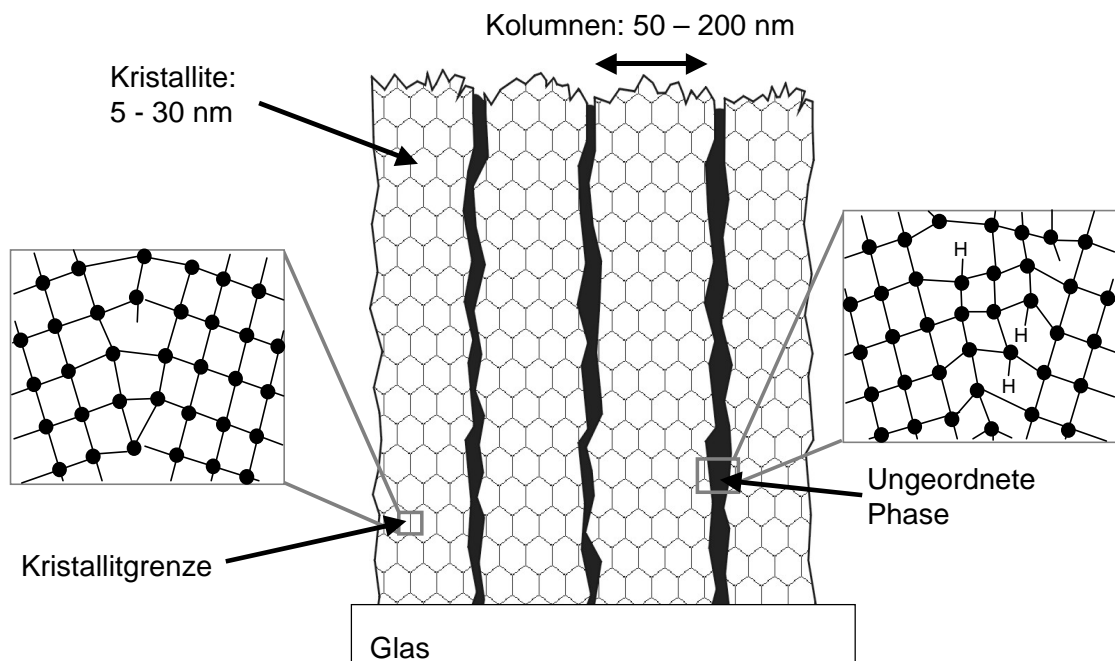
Im Falle des CE-Zentrums spricht hingegen einiges dafür, dass diese Tailzustände an den Kristallitgrenzen lokalisiert sind. Argumente sind zum einen die Beschreibbarkeit der Dunkelleitung bei tiefen Temperaturen in einem homogenen Hoppingtransportmodell [96],



wobei in dieser Arbeit die Beteiligung von CE-Zuständen an einem solchen Transportprozess in EDMR nachgewiesen wurde. Als weiteres Argument ist die in dieser Arbeit gefundene distant pair Kinetik anzuführen, die bei einer homogenen Verteilung der Zentren auf die Probe gut erklärbar ist. Dabei stimmen die aus Transport- und ESR-Messungen bestimmten Lokalisierungslängen gut überein.

Nimmt man an, dass CE- und db-Zentren räumlich voneinander getrennt sind, so hat dies Auswirkungen auf die Frage nach dem dominanten Rekombinationsprozeß bei  $T < 50$  K: In diesem Falle ist es schwer vorstellbar, dass der Tunnelübergang, der für die distant pair Kinetik verantwortlich ist, von CE-Zentren auf neutrale dangling bonds erfolgt. Vielmehr wäre denkbar, dass - wie für a-Si:H - ein Tail-Tail-Übergang die Rekombination dominiert. Experimentell kann die Frage durch ein weiteres LESR-Experiment beantwortet werden: Im Falle eines Tail-Tail-Übergangs sollten CE- und CH-Resonanz die gleiche Abhängigkeit von der Generationsrate zeigen und die Spindichte sollte vergleichbar sein. Dominiert die Rekombination über db-Zustände, so sollte die Kinetik für  $\Delta N_{CE} \gg N_{db}$  von dem distant pair Verhalten abweichen. Weitere Aufschlüsse über die Defektverteilung können sich aus EDMR-Messungen mit einem Stromtransport in Kolumnenrichtung ergeben. Bei bevorzugter Lokalisierung der Defekte an Kolumnengrenzen sollte sich für Material verschiedener Kolumnendurchmesser, aber vergleichbarer Defektdichte ein unterschiedliches Signalverhalten ergeben.

Zur Klärung des dominanten Photoleitungsmechanismus in  $\mu\text{c-Si:H}$  erscheint die Durchführung von Modellrechnungen unabdingbar. Die Ergebnisse der EDMR-Messungen dieser Arbeit können dabei helfen, vernünftige Annahmen über die Ratenkoeffizienten für Rekombinationsübergänge in neutrale db-Zentren zu gewinnen.



**Abbildung 5.15:** Schematische Darstellung der Morphologie von  $\mu\text{c-Si:H}$ .

# Anhang

## Anpassung der CE-Resonanz

Für die Anpassung der CE-Resonanz in den ESE-FS-Spektren wurde folgender Ausdruck verwendet [145]:

$$Y(B) = Y_0^a \exp \left[ \underbrace{\frac{-B + B_0 + \Delta B^a - \Delta B^a \zeta \exp \left( -\frac{B - B_0 + \Delta B^a \ln(\zeta)}{\Delta B^a} \right)}{\Delta B^a \zeta}}_{\text{asymmetr. Linie}} \right] +$$
$$Y_0^b \underbrace{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\frac{\Delta B_L^{b^2}}{2\Delta B_G^{b^2}} + \left( \frac{B - B_0}{\sqrt{2}\Delta B_G^b} - t \right)} dt}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\frac{\Delta B_L^{b^2}}{2\Delta B_G^{b^2}} + t^2} dt}}_{\text{Voigtlinie}}$$

Beide Anteile liefern eine Linienform mit einem Maximum beim Feld  $B_0$ . Der erste Summand beschreibt eine asymmetrische Linie mit der Breite  $\Delta B^a$  (halbe Halbwertsbreite), wobei der Parameter  $\zeta$  die Asymmetrie der Kurve bestimmt. Der zweite Summand ist eine Konvolution aus einer Gauß- und einer Lorentzkurve (Voigtlinie), wobei  $\Delta B_L^b$  die Breite der Lorentzlinie und  $\Delta B_G^b$  die Breite der Gaußlinie ist. Für kleine Spindichten ( $N_{CE} < 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) wurde ausschließlich der erste, für hohe Spindichten ( $N_{CE} > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) nur der zweite Summand zur Anpassung verwendet.

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Veprek und V. Marecek, Solid-State Electron. **11**, 683 (1968).
- [2] S. Usui und M. Kikuchi, J. Non-Cryst. Solids **34**, 1 (1979).
- [3] J. Meier, R. Flückinger, H. Keppner und A. Shah, Appl. Phys. Lett. **65**, 860 (1994).
- [4] K. Yamamoto, M. Yoshimi, T. Suzuki, Y. Tawada, Y. Okamoto und A. Nakajima, *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Wien (1998), 1284.
- [5] G. Lucovsky, C. Wang und Y. L. Chen, J. Vac. Sci. Tech. A **10**, 2025 (1992).
- [6] G. Willeke, in *Amorphous and microcrystalline semiconductor devices*, J. Kanicki (Hrsg.) (Artech House, London, 1991), S. 55.
- [7] K. Tanaka, Mat. Res. Soc. Proc. **452**, 3 (1997).
- [8] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, Phil. Mag. A **75**, 31 (1997).
- [9] H. Overhof und M. Otte, *9<sup>th</sup> Int. School on Cond. Matter Phys.*, Varna, Bulgarien (1997), 23.
- [10] S. Brehme, P. Kanschä, K. Lips, I. Sieber und W. Fuhs, Mat. Sci. Eng. **B69 - 70**, 232 (2000).
- [11] G. Lucovsky und H. Overhof, J. Non-Cryst. Solids **164 -166**, 973 (1993).
- [12] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys. **46**, 5247 (1975).
- [13] S. Veprek, Z. Ibqbal, R. O. Kühne, P. Capezzuto, F.-A. Sarott und J. K. Gimzewski, J. Phys. C **16**, 6241 (1983).
- [14] S. Hasegawa, N. Narikawa und Y. Kurata, Phil. Mag. B **48**, 431 (1983).
- [15] S. Hasegawa, S. Narikawa und Y. Kurata, Physica **117B & 118 B**, 914 (1983).
- [16] J. Müller, F. Finger, R. Carius und H. Wagner, Phys. Rev. B **60**, 11666 (1999).
- [17] F. Finger, C. Malten, P. Hapke, R. Carius, R. Flückinger und H. Wagner, Phil. Mag. Lett. **70**, 247 (1994).
- [18] M. Kondo, T. Nishimiya, K. Saito und A. Matsuda, J. Non.-Cryst. Solids **227 - 230**, 1031 (1998).
- [19] P. Kanschä, K. Lips, R. Brüggemann, A. Hierzenberger, I. Sieber und W. Fuhs, Mat. Res. Soc. Proc. **507**, 793 (1999).
- [20] P. Kanschä und K. Lips und W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids **266 - 269**, 524 (2000).
- [21] J. Müller, F. Finger, R. Carius und H. Wagner, Mat. Res. Soc. Proc. **507**, 751 (1999).
- [22] A. Honig, Phys. Rev. Lett. **17**, 186 (1966).
- [23] R. Maxwell und A. Honig, Phys. Rev. Lett. **17**, 188 (1966).
- [24] I. Solomon, D. K. Biegelsen und J. C. Knights, Solid State Commun. **22**, 505 (1977).
- [25] H. Dersch, L. Schweitzer und J. Stuke, Phys. Rev. B **28**, 4678 (1983).
- [26] M. S. Brandt und M. Stutzmann, Phys. Rev. B **43**, 5184 (1991).
- [27] K. Lips, S. Schütte und W. Fuhs, Phil. Mag. B **65**, 945 (1992).

- [28] W. Fuhs und K. Lips, J. Non Cryst. Solids **164 - 166**, 541 (1993).
- [29] D. J. Lepine, Phys. Rev. B **6**, 436 (1972).
- [30] D. Kaplan, I. Solomon und N. F. Mott, J. Phys. (Paris) Lett. **39**, L51 (1978).
- [31] B. Movaghar, B. Ries und L. Schweitzer, Phil. Mag. B **41**, 159 (1980).
- [32] R. Haberkorn und W. Dietz, Solid State Commun **35**, 505 (1980).
- [33] F. C. Rong, W. R. Buchwald, E. H. Poindexter, W. L. Warren und D. J. Keeble, Solid State Electron. **34**, 835 (1991).
- [34] Z. Xiong und D. J. Miller, Appl. Phys. Lett. **63**, 352 (1993).
- [35] M. Lannoo, D. Stievenard, D. Deresmes und D. Vuillaume, Mat. Sci. For. **143 - 147**, 1359 (1994).
- [36] K. Lips, C. Lerner und W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 267 (1995).
- [37] A. V. Barabanov, V. A. Lvov und O. V. Tretyak, Phys. stat. sol. (b) **207**, 419 (1998).
- [38] T. Eickelkamp, S. Roth und M. Mehring, Molecular Phys. **95**, 967 (1998).
- [39] D. Will, C. Lerner, W. Fuhs und K. Lips, Mat. Res. Soc. Proc. **467**, 361 (1997).
- [40] K. Lips, P. Kanschä, D. Will, C. Lerner und W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids **227 - 230**, 1021 (1998).
- [41] P. Torres, J. Meier, R. Flückinger, U. Kroll, J. A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, S. D. K. Littlewood und P. Giannoulès, Appl. Phys. Lett. **10**, 1373 (1996).
- [42] D. Ruff, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg (1999).
- [43] D. Will, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg (1997).
- [44] D. Ruff, H. Mell, L. Lóth, I. Sieber und W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids **227 - 230**, 1011 (1998).
- [45] A. Shah, E. Vallat-Sauvain und P. Torres, Solid State Phenom. **67**, 89 (1999).
- [46] P. Müller, I. Beckers, E. Conrad, L. Elstner und W. Fuhs, Proceedings of the 25<sup>th</sup> IEEE PVSC, Washington, DC., 673 (1996).
- [47] R. Brüggemann, A. Hierzenberger, H. N. Wanka, M. B. Schubert, Mat. Res. Soc. proc. **507**, 921 (1998).
- [48] H. N. Wanka, R. Zedlitz, M. Heintze und M. B. Schubert, 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nizza, Frankreich (1995), 1753
- [49] R. E. I. Schropp und J. K. Rath, Phil. Mag. B **76**, 309 (1997).
- [50] C. P. J. Poole, *Electron Spin Resonance* (Dover Publications Inc., Mineola, New York, 1996).
- [51] C. Malten, J. Müller und F. Finger, Phys. stat. sol. B **201**, R15 (1997).
- [52] M. Stutzmann und D. K. Biegelsen, Phys. Rev. B **28**, 6256 (1983).
- [53] C. Malten, F. Finger, J. Müller und S. Yamasaki, Mat. Res. Soc. Proc. **507**, 757 (1999).
- [54] J. Bourgoin und M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors II* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983).

- 
- [55] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford Univ. Press, London, New York, 1932).
  - [56] N. M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance* (Ellis Horwood Limited, Chichester, 1993).
  - [57] Y. Yafet, in *Solid State Physics*, F. Seitz und D. Turnbull (Hrsg.) (Academic Press, New York, London, 1963), S. 1.
  - [58] R. J. Elliott, Phys. Rev. **96**, 266 (1954).
  - [59] G. Lancaster, *Paramagnetische Elektronenresonanz in Halbleitern* (Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1973).
  - [60] Landolt-Börnstein, *Halbleiter, Störstellen und Defekte in Elementen der IV. Gruppe und III-V Verbindungen Ergänzungen und Erweiterungen zu Band III/17*, H. Schulz, et al. (Hrsg) (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, 1989).
  - [61] H. Kadera, J. Phys. Soc. Jap. **19**, 915 (1964).
  - [62] C. F. Young, E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, W. L. Warren und D. J. Keeble, Phys. Rev. B **55**, 16245 (1997).
  - [63] A. H. Wilson, *The Theory of Metals* (University Press, Cambridge, 1954).
  - [64] K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970).
  - [65] S. Hasegawa, T. Kasajima und T. Shimizu, J. Appl. Phys. **50**, 7256 (1979).
  - [66] H. Hasegawa, Progr. Theor. Phys. **21**, 483 (1959).
  - [67] T. G. J. Castner, Phys. Rev. **115**, 1506 (1959).
  - [68] A. Abragam und B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford, 1970).
  - [69] P. Höfer, *Bruker FT-ESR Trainingskurs* (1999).
  - [70] C. P. Keijzers, E. J. Reijerse und J. Schmidt (Hrsg.), *Pulsed EPR: A new Field of Applications* (North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1989).
  - [71] K. Morigaki und M. Onda, J. Phys. Soc. Jap. **33**, 1031 (1972).
  - [72] B. Movaghar, B. Ries und L. Schweitzer, Phil. Mag. B **41**, 141 (1980).
  - [73] W. Shockley und W. T. J. Read, Phys. Rev. **87**, 835 (1952).
  - [74] R. N. Hall, Phys. Rev. **87**, 387 (1952).
  - [75] F. Finger, J. Müller, C. Malten und H. Wagner, Phil. Mag. B **77**, 805 (1998).
  - [76] J. Müller und F. Finger und C. Malten und H. Wagner, J. Non-Cryst. Solids **227 - 230**, 1026 (1998).
  - [77] H. Angermann und T. Dittrich und H. Flietner, Appl. Phys. A **59**, 193 (1994).
  - [78] J. Müller, *Dissertation*, Technische Universität Aachen (1998).
  - [79] C. Malten, F. Finger, P. Hapke, T. Kulesa, C. Walker, R. Carius, R. Flückinger und H. Wagner, Mat. Res. Soc. Proc. **358**, 757 (1995).
  - [80] S. Maekawa und N. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jap. **20**, 1447 (1965).
  - [81] P. R. Cullis und J. R. Marko, Phys. Rev. B **11**, 4184 (1975).

- 
- [82] D. New, Phys. Rev. B **32**, 2419 (1985).
- [83] B. I. Shklovskii und A. L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984).
- [84] H. Ue und S. Maekawa, Phys. Rev. **3**, 4232 (1971).
- [85] R. C. Fletcher, W. A. Yager, G. L. Pearson, F. R. Merrit, Phys. Rev. **95**, 844 (1954).
- [86] S. Yamasaki, S. Kuroda, H. Okushi und K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids **77 - 78**, 339 (1985).
- [87] M. Stutzmann, D. K. Biegelsen und R. A. Street, Phys. Rev. B **35**, 5666 (1987).
- [88] X. N. Liu, Y. X. Xu, S. Y. Han, L. C. Wang, T. Z. Jin, S. Tong und X. M. Bao, Sol. State. Commun. **92**, 951 (1994).
- [89] M. Martini, A. Paelari und C. B. Azzoni, Phys. Rev. B **39**, 705 (1989).
- [90] G. Feher, J. C. Hensel und E. A. Gere, Phys. Rev. Lett. **5**, 309 (1960).
- [91] R. A. Street und D. K. Biegelsen, Solid State Commun. **33**, 1159 (1980).
- [92] U. Voegt-Grote, W. Kümmerle, R. Fischer und J. Stuke, Phil. Mag. B **41**, 127 (1980).
- [93] H. Dersch, J. Stuke und J. Beichler, Phys. stat. sol. (b) **105**, 265 (1981).
- [94] P. Kanschat, H. Mell, K. Lips und W. Fuhs, zur Veröffentlichung angenommen in Mat. Res. Soc. Proc. **609**.
- [95] F. Finger, C. Malten, P. Hapke, R. Carius, R. Flückinger und H. Wagner, Phil. Mag. Lett. **70**, 247 (1994).
- [96] R. Carius, J. Müller, F. Finger, N. Harder und P. Hapke, *10<sup>th</sup> Int. Scholl on Cond. Matter Phys.*, Varna, Bulgarien (1998), 157.
- [97] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- [98] M. Asche, H. Kostial, O. G. Sarbey, Phys. stat. sol. (b) **91**, 521 (1979).
- [99] K. Morigaki und M. Onda, J. Phys. Soc. Jap. **36**, 1049 (1974).
- [100] C. E. Nebel, R. A. Street, N. M. Johnson und C. C. Tsai, Phys. Rev. B. **46**, 6803 (1992).
- [101] R. Stachowitz, W. Fuhs und K. Jahn, Phil. Mag. B **62**, 5 (1990).
- [102] R. Brüggemann und W. Bronner, Phys. stat. sol. (b) **212**, R15 (1999).
- [103] C. Yamanouchi, K. Mizuguchi und W. Sasaki, J. Phys. Soc. Jap. **22**, 859 (1967).
- [104] M. Kondo, S. Yamasaki und A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids **266 - 269**, 544 (2000).
- [105] R. A. Street und D. K. Biegelsen, Solid State Commun. **44**, 501 (1982).
- [106] F. Boulitrop und D. J. Dunstan, Solid State Commun. **44**, 841 (1982).
- [107] M. Bort, W. Fuhs, S. Liedtke, R. Stachowitz und R. Carius, Phil. Mag. Lett. **64**, 227 (1991).
- [108] A. Vomvas und H. Fritzsche, J. Non-Cryst. Solids **97 & 98**, 823 (1987).
- [109] P. K. Bath, G. Diprose, T. M. Searle, I. G. Austin, P. G. LeComber und W. E. Spear, Physica **117 B & 118 B**, 917 (1983).
- [110] F. Boulitrop und A. Chavenas-Paule, Solid State Commun. **48**, 181 (1983).

- 
- [111] A. U. Savchouk, S. Ostapenko, G. Nowak, J. Lagowski und L. Jastrzebski, Appl. Phys. Lett. **67**, 82 (1995).
  - [112] S. P. Depinna, K. Homewood und B. C. Cavenett, Phil. Mag. B **47**, L57 (1983).
  - [113] F. Boulitrop, A. Chenevas-Paule, D. J. Dunstan, Solid State Commun. **48**, 181 (1983).
  - [114] C. Malten, R. Carius, F. Finger und S. Yamasaki, Mat. Res. Soc. Proc. **507**, 787 (1999).
  - [115] J.-H. Zhou, S. Yamasaki, J. Isoya, K. Ikuta, M. Kondo, A. Matsuda und K. Tanaka, Mat. Res. Soc. Proc. **452**, 821 (1997).
  - [116] F. Finger, persönliche Mitteilung.
  - [117] M. Stutzmann, Zeitschr. f. Phys. Chemie, Neue Folge **151**, 211 (1987).
  - [118] H. Fukuyama und K. Yosida, J. Phys. Soc. Jap. **46**, 1522 (1979).
  - [119] P. M. Lenahan und P. V. Dressendorfer, Appl. Phys. Lett. **41**, 542 (1982).
  - [120] N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, M. D. Moyer, S. T. Chang, E. H. Poindexter und P. J. Caplan, Appl. Phys. Lett. **43**, 563 (1983).
  - [121] P. M. Lenahan und J. F. Conley, J. Vac. Sci. Tech. B **16**, 2134 (1998).
  - [122] A. Stesmans und V. V. Afanas'ev, Microelectron. Eng. **48**, 113 (1999).
  - [123] A. Stesmans und G. De Vos, Phys. Rev. B **34**, 6499 (1986).
  - [124] J. H. Werner, in *Polycrystalline Semiconductors*, J. H. Werner, H. J. Möller und H. W. Strunck (Hrsg) (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989), S. 345 .
  - [125] S. Brehme, P. Kanschä, K. Lips und W. Fuhs, zur Veröffentlichung angenommen in Mat. Res. Soc. Proc. **609**.
  - [126] K. W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1990).
  - [127] H. Neubrand, Phys. stat. sol. (b) **86**, 269 (1978).
  - [128] F. Finger, J. Müller, C. Malten, R. Carius und H. Wagner, J. Non. Cryst. Solids **266 - 269**, 511 (2000).
  - [129] M. Grünwald und P. Thomas, Phys. stat. sol. (b) **94**, 125 (1979).
  - [130] D. Monroe, Phys. Rev. B **54**, 146 (1985).
  - [131] S. D. Baranovskii und P. Thomas, J. Non-Cryst. Sol. **198 - 200**, 140 (1996).
  - [132] S. Marianer und B. I. Shklovskii, Phys. Rev. B **46**, 13100 (1992).
  - [133] H. Overhof, M. Otte, M. Schmidke, U. Backhausen und R. Carius, J. Non-Cryst. Solids **227 - 230**, 992 (1998).
  - [134] C. Tsang und R. A. Street, Phys. Rev. B **19**, 3027 (1979).
  - [135] B. I. Shklovskii, E. I. Levin, H. Fritzsche und S. D. Baranovskii, in *Transport, correlation and structural defects*, H. Fritzsche (Hrsg) (World Scientific, Singapore, 1990), S. 161.
  - [136] D. J. Dunstan, Phil. Mag. B **52**, 111 (1985).
  - [137] R. Stachowitz, M. Schubert und W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids **227 - 230**, 190 (1998).
  - [138] M. Hoheisel, R. Carius und W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids **63**, 313 (1985).

- [139] H. Fritzsche, J. Non-Cryst. Solids **114**, 1 (1989).
- [140] J. K. Rath, A. Barbon und R. E. I. Schropp, J. Non-Cryst. Solids **227**, 1277 (1998).
- [141] B. Henderson, Appl. Phys. Lett. **44**, 228 (1983).
- [142] P. Christmann, W. Stadler und B. K. Meyer, Appl. Phys. Lett. **66**, 1521 (1995).
- [143] J. H. Zhou, S. D. Baranovskii, S. Yamasaki, K. Ikuta, K. Tanaka, M. Kondo, A. Matsuda und P. Thomas, Phys. Stat. Sol. B **205**, 147 (1998).
- [144] M. Mehring, persönliche Mitteilung.
- [145] SPSS Inc., Handbuch zur Software Peakfit 4.0 (1997).





# Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Walther Fuhs für die intensive Betreuung dieser Arbeit. Sein unerschöpfliches Wissen über die Welt ungeordneter Halbleiter hat entscheidend zum Gelingen beigetragen, und seine kritische Distanz zu den Ergebnissen war stets Quelle neuer Motivation.

Bei Herrn Prof. Dr. Peter Thomas bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Dr. Klaus Lips, der mich durch die Höhen und Tiefen der Entstehung dieses Werkes begleitet hat, gilt mein besonderer Dank für die Einführung in die Wunderwelt der Spins und deren experimenteller Bändigung, für die stete Bereitschaft zu eifrigen Diskussionen und dafür, dass er sein Bestes gegeben hat, meine Gedanken zu entwirren.

Bei Robert Müller bedanke ich mich für die schöne und lustige Zusammenarbeit im Labor während der letzten 1½ Jahre und für die Hilfe bei der Bekämpfung des Fehlerteufels.

Dr. S. D. Baranovskii danke ich für die erhellende Diskussion über das ELH-Modell.

Dank schulde ich auch in besonderem Maße Herrn Dr. H. Mell (Univ. Marburg), Dr. R. Brüggemann und A. Hierzenberger (Univ. Stuttgart), Dr. N. Wyrsh (Univ. Neuchatel) und Dr. J. Rath (Univ. Utrecht) für die Bereitstellung der Proben. Bei Frau D. Patzek und B. Raabe bedanke ich mich für die Durchführung der Metallbedampfungen. Frau I. Sieber danke ich für die REM-Bilder, Frau Angermann für die Hilfe bei der Herstellung der Pulverproben und Dr. Inge Kaiser für die Durchführung von Photolumineszenzmessungen.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Photovoltaik (jetzt SE1) am HMI gilt mein Dank, sei es, weil sie an der Herstellung der ECR-CVD-Proben beteiligt waren, mir mit Tipps und Diskussionen weitergeholfen oder einfach zu der freundlichen Atmosphäre beigetragen haben, die mir die Zeit am HMI sehr angenehm gestaltet hat.

Thomas Storm und Claudia Hartig danke ich für die spontane Bereitschaft, das finale Manuskript Korrektur zu lesen.

Nicht zuletzt danke ich Susanne für ihre Geduld und die wundervolle Zeit mit ihr.